BAND 132 AUGUST/SEPTEMBER 1953 HEFT 2/3

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik
und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft
zur Zeit vereinigt mit den
KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von
LOTHAR HOCK MARBURG UND GIESSEN
F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN
Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie Berlin-Dahlem
Ueberreiter K. und H. J. Orthmann, Das Schmelzen von Polyäthylen und anderen Hochpolymeren (mit 10 Abb.) 1
Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe
Schreuer, E., Stoffbeanspruchung und innere Dämpfung beim Rückprallversuch (mit 2 Abb.) 75
From the Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts and Worcester Polytechnic Institute, Worcester, Massachusetts and Midwest Rubber Reclaiming Company, East St. Louis, Illinois
Hauser, Ernst A., und D. S. le Beau, Urinary calculi (mit 15 Abb.) 78
Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Basel
Kuhn, Werner, Spontane Aufteilung von Flüssigkeitszylindern in kleine Kugeln (mit 4 Abb.) 84
Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
Rodewald, Hans Joachim, Die Stabilität homogener Flüssigkeitslamellen, Beiträge zur Physik der Flüssigkeitslamellen (mit 26 Abb.) 100
Aus dem Physikalischen Institut der Universität von British Columbia, Canada B. C.
Theimer, O., Über die Kinetik von Zermahlungsvorgängen. I. (mit 4 Abb.) 134
Aus dem Chemical Laboratory, University of Allahabad, India
Gupta, Sita Ram und Satyeshwar Ghosh, Fällung von braunem und gelbem wäßrigen Eisenoxyd, Teil 3: Adsorption arseniger Säure an diese Oxyde 141
Aus dem Chemical Laboratory, University of Allahabad, India
Kulshrestha, N. K., A. K. Dey und S. Ghosh, Untersuchungen über hydratisiertes Zinnoxyd, Teil I: Fällung durch lösliche Hydroxyde 143
Aus dem Staatlichen Prüfungsamt für den Straßenbau, den Haag
Nellensteyn, F. J., Das Aufsteigen von Flüssigkeiten in feinzerteilten Materialien in Stoffen mit großen Oberflächen . . 145

Wissenschaftliche Kurzberichte

From the Department of Pathology (Haematology), Postgraduate Medical School of London
White, J. C., P. C. Elmes A. Walsh and N. Rast, Oriented Macro-molecular Inclusions in Ionic Crystals, and their Relationship to Chrystal Growth (mit 5 Abb.) 147

Wissenschaftlich-technische Sammelberichte

Weil, Herbert (London), The Evolution of Paper Chromatography, I. Radial Paper Chromatography 149

Tagungsberichte

Broens, O. und E. Jung (Marburg/L.), Bericht über die 52. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für physikalische Chemie in Duisburg vom 14.—17. Mai 1953 162
Peter, Julius (Leverkusen), Bericht über die 13. Hauptversammlung der Deutschen Kautschukgesellschaft in Goslar i./H. (7.—9. Mai 1953) 163

Patent-Berichte

Waeser, Bruno (Elmshorn bei Hamburg) Adsorption 168
Bücherbesprechungen 174
Referate 177

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von den Zeitschriften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus anzufertigen.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheckkonto Frankfurt a.M. 19383) zu führen

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt Nr. 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

EINLADUNG

zur Kolloid-Tagung 1953 in Hamburg

Der Vorstand der Kolloid-Gesellschaft e. V. lädt hiermit die Mitglieder der Gesellschaft sowie alle Freunde und Interessenten der Kolloidwissenschaft ein zur diesjährigen Hauptversammlung, der

16. wissenschaftlichen Arbeitstagung

(3. Arbeitstagung seit Wiedergründung der Gesellschaft)

in Hamburg, am 19. und 20. September 1953.

Die Tagung findet im unmittelbaren zeitlichen Anschluß an die diesjährige Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Hamburg statt.

*

Ort der Tagung:

Hamburg, Physikalisches Institut der Universität, Jungiusstr. 8

*

Samstag, den 19. September 1953

9 Uhr: Begrüßung und Eröffnung durch den Vorsitzenden der Gesellschaft
Anschließend wissenschaftliche Vorträge:

vormittags:

A. J. P. Martin *(Medical Research Council, National Institute for Medical Research, London/England)*
Gas — Liquid Partition Chromatography
A Technique for the Analysis of Volatile Materials

D. G. Dervichian, M. Joly und **R. S. Titchen** *(Institut Pasteur Laboratoire de Chimie Physique, Paris/Frankreich)*
Mechanische und optische Untersuchungen über die Struktur kolloider Lösungen

H. L. Booij *(Laboratorium voor Medische Chemie der Rijks-Universiteit, Leiden/Niederlande)*
Die Assoziation zwischen Proteinen und Lipoiden und ihre Bedeutung für die biologische Permeabilität

D. Bourgoin und **M. Joly** *(Institut Pasteur Laboratoire de Chimie Physique, Paris/Frankreich)*
Neuere Untersuchungen über den Mechanismus der Gelbildung

P. Ekwall *(Åbo Akademi, Institutet för fysikalisk kemi, Åbo/Finnland)*
Konzentrationsgrenzen in den Lösungen der Assoziationskolloide

nachmittags:

J. J. W. Verwey *(Philips Research Laboratories Eindhoven/Niederlande)*
Das Kräftespiel zwischen Teilchen in lyophoben Kolloidsystemen

W. Feitknecht *(Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie, Universität Bern/Schweiz)*
Ordnungsvorgänge bei kolloiddispersen Hydroxyden und Hydroxysalzen

K. Heckmann *(Max-Planck-Institut für physikalische Chemie Berlin-Dahlem)*
Leitfähigkeitsmessungen und Ionenaktivitätsbestimmungen an Elektrolytkolloiden

E. Matijević *(Fizicko-Kemijski Institut, Univerzitet Zagreb/Jugoslawien)*
Über Fällungserscheinungen der Silberphosphat-Sole in statu nascendi

H. Thiele *(Lehrfach für Kolloidchemie, Universität Kiel)*
Versuche zur Synthese mizellarer Strukturen

Am Abend findet ein geselliges Beisammensein im Studentenheim (Mensa) am Bornpark, Schlüterstraße, statt

Sonntag, den 20. September 1953

8.30 Uhr: Mitgliederversammlung

Anschließend ab 9.15 Uhr: wissenschaftliche Vorträge

vormittags:

K. Hess *(Technische Hochschule Hannover, Rubi/Oberstdorf)*
Protein, Kleber und Lipoid im Weizenkorn und Mehl (präparative, röntgenographische und elektronenoptische Untersuchungen)

E. Gorter *(Universiteit Leiden/Niederlande)* Heparin und Eiweiß

J. H. Schulman und **J. Leja** *(Department of Colloid-Science, The University Cambridge/England)*
Molecular Interactions at the Solid Liquid Interface with Special Reference to Flotation and Solid Particle Stabilized Emulsions

S. Heller *(Medizinische Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft, Biochemische Abteilung, Göttingen)*
Neue Meßmethoden zur Untersuchung monomolekularer Filme

G. Weitzel *(Medizinische Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft, Biochemische Abteilung, Göttingen)*
Zusammenhänge zwischen Filmeigenschaften, chemischer Struktur und biologischem Verhalten langkettiger Verbindungen

F. H. Müller *(Physikalisch-chemisches Institut, Laboratorium Hochpolymere, Universität Marburg)*
Untersuchungen an monomolekularen Filmen hochpolymerer Substanzen

H. Schuller *(Physikalisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München)*
Hystereseerscheinungen an monomolekularen Polyamidfilmen

nachmittags:

H. Lange *(Henckel u. Cie., Düsseldorf, Waschwissenschaftliches Laboratorium)*
Zur Kinetik der Grenzflächenaktivität

E. Jenckel *(Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie, Technische Hochschule, Aachen)*
Zur Schwingungsdämpfung an Hochpolymeren

J. Kruse *(Phönix Gummiwerke A. G., Hamburg)*
Zum Problem der Ruß-Kautschuk-Mischungen (mit Stereoprojektion)

H. H. Pfeiffer *(Laboratorium für Polarisationsmikroskopie, Bremen)*
Neue Versuche zum Rheo-Dichroismus des Protoplasmas

H. J. O. Breitner *(Farbenfabriken Bayer-A. G., Leverkusen, Coloristische Abteilung)*
Über Registrierungen kolorimetrischer, nephelometrischer und fluorometrischer Messungen von automatischen kontinuierlichen Verdünnungsreihen

H. Erbring und **W. Wulf** *(Dr. Madaus & Co., Chemische Abteilung, Köln)*
Beitrag zur physikalisch-chemischen Analyse papierchromatographischer Vorgänge.

Der Zutritt zur wissenschaftlichen Arbeitstagung ist jedem Interessenten gestattet, eine Tagungsgebühr wird nicht erhoben.

Die Quartierbeschaffung erfolgt durch den Fremdenverkehrsverein der Freien und Hansestadt Hamburg, Hamburg 1, Lombardsbrücke 1, Tel. 321313. Der Fremdenverkehrsverein sendet keine Quartierscheine an den Heimatort.

Am Freitag, den 18. September, befindet sich die Geschäftsstelle der Kolloid-Gesellschaft in der Zeit von 9—24 Uhr gegenüber dem Hauptbahnhof, Restaurant Klosterburg, Glockengießerwall 1.

Vorsitzender: Prof. Dr. **H. Erbring,** *Köln-Brück, Wiehlerstr. 7*

KOLLOID-GESELLSCHAFT e. V.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 132 August 1953 Heft 2/3

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie Berlin-Dahlem

Das Schmelzen von Polyäthylen und anderen Hochpolymeren*)

Von K. Ueberreiter und H. J. Orthmann

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 25. Juni 1953)

I. Einleitung
II. Kristalle und Fransenkristalle
III. Die Schmelzkurve polymerhomologer Paraffine und Polyäthylene
IV. Mögliche Gründe für ein Schmelzintervall bei Makromolekülen
a) niedrigmolekulare Anteile und Polymolekularität
b) Polymolekularität und Kristalltyp
1. von Mikromolekülen
2. von Mikro- und Makromolekülen
3. von Makromolekülen
c) amorphe Bereiche = Kristallfransen
V. Molekularkinetische Theorie des Aufschmelzens makromolekularer Stoffe
a) Allgemeine Beschreibung
b) Das anisotherme Aufschmelzen
c) Die Schmelzbereichformel
d) Das Schmelzvermögen k bei Paraffinen und Polyäthylenen
VI. Der Schmelzpunkt von Hochpolymeren
a) Seine Kettenlängenabhängigkeit bei parallelen Makromolekülen
b) Geschlängelte Makromoleküle
1. Paraffine
2. Polyäthylene
3. Gedehnte Polyäthylene
4. Durch Fällen kristallisierte Polyäthylene
VII. Die Einfriertemperatur
1. Polyäthylen
2. Kautschuk
3. Guttapercha
4. Terylen
VIII. Zusammenfassung

I. Einleitung

Bunn und Alcock (4) bestimmten den Durchmesser der Kristallite des Polyäthylens zu 100—300 Å. Ein Polyäthylenmolekül vom Molekulargewicht 70000 hat im gestreckten Zustand die Länge 6300 Å. Es kann daher etwa 50—60 verschiedenen Kristalliten angehören, welche durch amorphe Bereiche miteinander verhängt sind. Im Gegensatz zu Mikromolekülen kann also ein Makromolekül zugleich kristallin und amorph sein, wobei das Verhältnis der Anteile zueinander temperaturabhängig ist.

Die Tatsache, daß ein teilkristalliner hochpolymerer Körper ein breites Schmelzintervall und keinen scharfen Schmelzpunkt wie die niedrigmolekularen Substanzen aufweist, wurde am Kautschuk (5) und an den faserbildenden Polymeren, wie u. a. dem Polyurethan (6), dem Polyäthylen (7) und den Polyamiden (8), beobachtet. Die Frage nach der Natur dieses anisothermen Schmelzens makromolekularer Stoffe gewann immer stärkeres Interesse, und von verschiedenen Autoren wurde eine Theorie auf statistisch-thermodynamischer Grundlage versucht. Die Ansätze dazu gehen meistens von einer Arbeit von Alfrey und Mark (5) aus, welche thermodynamisch-statistisch die Kristallisation des Kautschuks behandelt.

Wird die Polymerschmelze unter ihren Schmelzbereich abgekühlt, so kristallisieren zuerst die nahgeordnet parallel liegenden Kettenglieder. Diese Keime wachsen in der Kettenrichtung weiter und spannen dabei die vorher lockeren amorphen Kettenteile, wodurch sich die Entropie des Systems nach dieser Auffassung verringert. Unter der Bedingung, daß die Änderung der freien Energie gleich Null ist, wenn die kristallinen und amorphen Bereiche im Gleichgewicht sind, wird eine Beziehung zwischen der Temperatur und dem Betrage des kristallinen Anteils aufgestellt. Dieser Gedankengang wird in den später erscheinenden Arbeiten anderer Autoren diskutiert und fortlaufend verfeinert.

So stellt Bunn (9) fest, daß in der Schmelze und erst recht später nach Einsetzen der Kristallisation die amorphen Moleküle nicht geknäult, sondern weitgehend gestreckt sein müssen.

Treloar (10) weist in einer Diskussionsbemerkung auf den Einfluß der Spannung für den Schmelzmechanismus der Kautschukkristallite hin. Er nimmt an, daß hierdurch ein Gleiten der Molekülkette durch den Kristallit möglich sei.

Frith und Tuckett (7) wenden die Markschе Überlegung auf Polyäthylen an; die von ihnen aufgestellte Funktion gibt die Temperaturabhängigkeit des amorphen Anteils nur angenähert wieder.

Richards (11) untersucht die Einflüsse der Seitenketten des Polyäthylens und seiner molekularen Einheitlichkeit, er führt das Auftreten eines Schmelzintervalls

*) 4. Teil einer Arbeit über Polyäthylene. Die vorangegangenen Teile siehe (1), (2), (3).

vor allem auf den niedrigmolekularen Anteil der molekularen Verteilung zurück.

Flory und Mitarbeiter (12, 13, 8) behandeln das Problem ebenfalls thermodynamisch-statistisch, prüfen ihre Theorie am Kautschuk auf ihre Leistungsfähigkeit und wenden sie auf Polyester und Polyamide an. Ihre drei Gleichungen für die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Kettenlänge, dem Mischpolymerisationsgrad und dem Anteil der Beimischungen werden von ihren Meßergebnissen bestätigt. Die Beziehung für die Temperaturabhängigkeit des kristallinen Anteils stimmt mit den Messungen nur für den Beginn der Kristallisation überein. Die genannten Forscher schließen daraus, daß bei größerem kristallinen Anteil infolge der Verspannung der Ketten kein thermodynamisches Gleichgewicht erzielt werden kann. Des weiteren fordert Florys Theorie ein enges Aufschmelzintervall von wenigen Graden.

Dole und Mitarbeiter (14) modifizieren den Florysschen Ansatz zur Anwendung auf die Schmelzkurve des Polyäthylens; bei diesem ist das Schmelzintervall um eine Größenordnung breiter. Sie berechnen die Größe der Kristallite und erhalten Werte, welche mit dem experimentell beobachteten Seitengruppenabstand verträglich sind; denn aus sterischen Gründen können die Kettenglieder des Polyäthylens, die Seitengruppen tragen, nicht im Paraffingitter kristallisieren.

In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch unternommen, das Schmelzen von hochmolekularen Paraffinen und fraktionierten Polyäthylenen molekular-kinetisch zu deuten. Hierbei wird von einer früher entwickelten Anschauung (15, 2) ausgegangen: Auf dem amorphen Makromolekül breitet sich im festen Zustand infolge der thermischen Bewegung der Kettenglieder eine stehende linear polarisierte Welle aus, die oberhalb der Einfriertemperatur in eine Torsionswelle übergeht. Die Übertragung dieses Gedankens auf den teilkristallinen, geordneten Zustand ergibt eine Möglichkeit zur Erklärung des anisothermen Schmelzens der Makromoleküle.

II. Kristalle und Fransenkristalle

Bevor die Schmelzkurve von teilkristallinem Polyäthylen untersucht und die Deutung des Schmelzmechanismus in molekularkinetischer Betrachtungsweise versucht wird, soll eine Schilderung der unterschiedlichen Kristalltypen mikro- und makromolekularer Stoffe wiederholt und die Bedingung ihres Auftretens genauer untersucht werden.

Aus Mikromolekülen aufgebaute Kristalle oder normale Kristalle mit wohl ausgebildeten Begrenzungsflächen, die einfach als „Kristalle" bezeichnet werden sollen, entstehen nur, wenn die den Kristall aufbauenden Moleküle sich als kinetische Einheiten bewegen können.

Betrachtet man die Grenzfläche Kristall/Schmelze, so sind in der Kristalloberfläche die kinetischen Einheiten — die Moleküle — noch fest an den Kristall gebunden, die darauffolgenden in der Schmelze jedoch von ihren kristallisierten Nachbarn unabhängig. Infolge ihrer Unabhängigkeit voneinander besitzen sie — das ist das Entscheidende — wenigstens auf der Oberfläche freie Beweglichkeit und können auf der Grenzfläche des wachsenden Kristalls wandern, bis sie an energetisch bevorzugten Stellen in das Gitter eingebaut werden. Das zeigen die Arbeiten von Stranski und Mitarbeitern (16).

Bei dem Aufbau eines Kristalls aus einer makromolekularen Schmelze ist ein Platzwechsel auf der Oberfläche des wachsenden Kristalls unmöglich. Kinetische Einheiten sind jetzt die Kettenglieder, und die Makromoleküle, denen sie angehören, befinden sich im Zustand der „Flüssigkeit mit fixierter Struktur". Ist ein Glied erst einmal kristallin gebunden, so kann sein noch „geschmolzener" amorpher Nachbar im Gegensatz zur mikromolekularen Schmelze nur an der unmittelbar benachbarten Stelle in das Gitter eingebaut werden, da beide durch Hauptvalenzen miteinander verbunden sind. Trägt das betreffende Glied eine nicht in das Gitter passende Seitengruppe, dann bricht das Kristallitwachstum ab. Das Längenwachstum der Kristallkeime geht bei Makromolekülen nur in Richtung der Molekülachsen weiter, die Größe der Kristallite ist außerdem dadurch beschränkt, daß die Glieder einer Kette gleichzeitig in mehrere Kristallite einwachsen.

Auf diese Weise entstehen beim Erstarren von kristallisationsfähigen Makromolekülen eine Vielzahl kristalliner Bereiche unterschiedlicher Größe, die durch amorphe Bezirke miteinander verhängt sind (17). Die Kristallite haben keine Begrenzungsflächen, ihr Äußeres ähnelt vielmehr einem ausgefransten Seilende. In Analogie zu dem auch auf gequollene Stoffe angewandten Begriff der Fransenmizelle wollen wir diesen Kristalltyp als „Fransenkristall" bezeichnen.

Die Existenzbereiche dieser beiden Kristalltypen, des „Kristalls und Fransenkristalls", die in einer polymerhomologen Reihe die gleiche Elementarzelle besitzen, lassen sich an Hand eines einfachen Schemas abschätzen. Die Zustände der Moleküle einer polymer-homologen Reihe sind in Abb. 1 in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Polymerisationsgrad dargestellt.

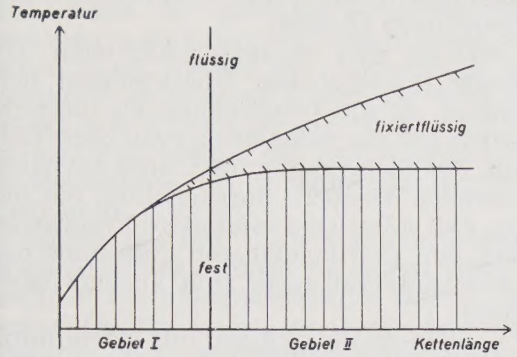

Abb. 1. Zustandsschema einer polymerhomologen Reihe

Im mikromolekularen Gebiet I ist der Polymerisationsgrad gering und das Molekül die kinetische Einheit. Die im flüssigen Zustand platzwechselfähigen Moleküle können einen normalen Kristall aufbauen.

Nimmt die Kettenlänge zu, so wird im Gebiet II, dem makromolekularen Bereich, die kinetische Einheit kleiner als das Makromolekül. Das bewirkt den Zustand „Flüssigkeit mit fixierter Struktur", innerhalb dessen das Makromolekül lagefixiert ist. In diesen Zustand müssen die Makromoleküle eintreten, wenn zum Zwecke der Keimbildung und des Kristallwachstums der flüssige Zustand durch Temperaturerniedrigung verlassen wird. Es können daher nur „Fransenkristalle" entstehen.

III. Die Schmelzkurve polymerhomologer Paraffine und Polyäthylene

Es wurden die gleichen Substanzen wie in dem Teil III der Arbeit (3) untersucht, und zwar *n*-Paraffine und Polyäthylene. Die Herkunft der Substanzen, ihre Fraktionierung und Molekulargewichtsbestimmung ist im Teil I und Teil III (1, 3) geschildert. Volumen-Messungen (18), über das Aufschmelzintervall der Stoffe hinweg, ergeben Volumenschmelzkurven, aus denen sich nach der in Teil III beschriebenen Methodik für jede Temperatur der Ordnungsgrad *Or* der Substanz errechnen läßt. Da der amorphe Anteil *A* mit dem geordneten durch die Beziehung $A = 1 - Or$ zusammenhängt, erhält man auch dessen Temperaturabhängigkeit.

In Abb. 2 sind die Volumen-Temperaturkurven einer Reihe von *n*-Paraffinen mit zunehmender Kettenlänge aufgetragen. Die beiden äußersten Kurven des kurzkettigen Paraffins C_{18} und des hochmolekularen C_{1430} repräsentieren jede für sich einen besonderen Typ.

Das Paraffin C_{18} zeigt das normale Verhalten einer kristallinen reinen Substanz. Unterhalb des Schmelzpunktes ist der Ausdehnungskoeffizient der kristallinen Phase konstant, bei der Schmelztemperatur schmilzt die Substanz isotherm auf und die Volumenkurve steigt unstetig auf, den der Schmelze zukommenden Wert; das Schmelzen geschieht isotherm. Oberhalb des Schmelzpunktes ist der größere Ausdehnungskoeffizient der flüssigen Phase wiederum konstant.

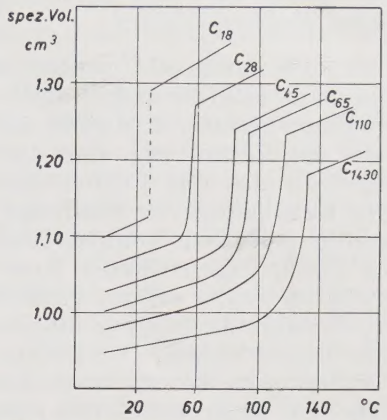

Abb. 2. *V-T*-Kurven von *n*-Paraffinen
Ordinate von
C_{45} um 0,2 ccm C_{110} um 0,5 ccm
C_{65} um 0,4 ccm C_{1430} um 0,7 ccm
nach unten verschoben

Die Kurve des hochmolekularen C_{1430} zeigt das für alle teilkristallinen Polymeren charakteristische anisothermische Schmelzen. Sie läßt sich in drei deutlich erkennbare Bereiche aufgliedern:

1. den linear ansteigenden Anfangsteil der Kurve. Er entspricht der festen Phase, die unabhängig von der molekularen Ordnung der Moleküle einen gleichen Ausdehnungskoeffizienten besitzt.
2. den mittleren, stärker ansteigenden Teil. Es ist der Schmelzbereich, dieser ist zweiphasig: fest — fixiertflüssig.
3. den oberen, linear verlaufenden Teil der Kurve; der Ausdehnungskoeffizient ist wieder konstant und größer als derjenige der festen Phase, er entspricht dem flüssigen Zustand.

Der obere Kurveneckpunkt wird von uns als Schmelzpunkt definiert. Da der Kurvenzug nicht scharf umknickt sondern leicht abgerundet ist, läßt sich der Schmelzpunkt nur graphisch als Schnittpunkt der Solidusliquidus- und Liquiduskurven, jedoch genau und reproduzierbar interpolieren. Die Volumenschmelzkurven der *n*-Paraffine zunehmender Kettenlänge in Abb. 2 zeigen außerdem, daß die Breite des Schmelzintervalls bei einer polymerhomologen Reihe mit der Kettenlänge zunimmt. Wie der Schmelzpunkt und andere physikalische Größen von Hochpolymeren wächst sie jedoch nicht unbegrenzt, sondern strebt mit zunehmender Kettenlänge einem Grenzwerte zu.

Als wichtigstes Resultat dieser Versuche ergibt sich also, daß niedrigmolekulare Substanzen isotherm, hochmolekulare hingegen anisotherm aufschmelzen. Der Schmelzbereich der letzteren nimmt mit der Makromolekülgröße an Breite zu und nähert sich mit großen Kettenlängen asymptotisch einer Grenzbreite.

IV. Mögliche Gründe für ein Schmelzintervall bei Makromolekülen

Es muß jetzt untersucht werden, worauf das Schmelzintervall der makromolekularen Stoffe beruhen könnte. Man stößt dabei sogleich auf die Vermutung, daß die Polymolekularität, also das Fehlen einer einheitlichen Kettenlänge der Makromoleküle, die Hauptursache sein könnte. Besonders die ganz kurzkettigen Glieder einer polymerhomologen Reihe sollten vielleicht als eine Art Verunreinigung der langkettigen derselben Reihe wirken. Die Polymolekularität andererseits könnte auch das Auftreten der den Makromolekülen eigenartigen Kristallisationsart sein. Die Durchwachsung mehrerer Kristallite durch ein und dasselbe Makromolekül und das notwendige Auftreten von amorphen Zwischenbezirken kann schließlich die Vermutung nahelegen, daß die amorphen Bezirke hauptsächlich die Ursache des anisothermen Aufschmelzens sind. Im Folgenden werden diese Erscheinungen alle einzeln behandelt; es wird sich herausstellen, daß keine derselben für das anisotherme Aufschmelzen der Makromoleküle verantwortlich ist.

a) niedrigmolekulare Anteile und Polymolekularität

Die Moleküle einer mikromolekularen reinen Substanz schmelzen streng isotherm. Tritt bei einem mikromolekularen Stoff ein Schmelzintervall auf, so beruht das auf Vorschmelzerscheinungen, die auf Verunreinigungen zurückzuführen sind. Die beigemischten gitterfremden Moleküle können nicht in den Kristall eingebaut werden. Sie bilden Fehlstellen, die man als kleinste amorphe Bereiche ansprechen kann. Da die Fremdmoleküle lockerer gebunden sind, werden sie thermisch viel leichter angeregt und übertragen ihre Störwirkung den auf benachbarten Gitterplätzen sitzenden Molekülen. Mit steigender Temperatur wird ihr Einfluß stärker, der Fehlordnungsgrad des Kristalls vergrößert sich. Trotzdem bleibt die Fernordnung und damit der Kristall bis zu seinem Schmelzpunkt erhalten. Da diese Vorschmelzerscheinungen mikromolekularer Stoffe durch Verunreinigungen verursacht werden, verschwinden sie bei sorgfältiger Reinigung. Es könnte daher vermutet werden, daß ein Schmelzintervall bei makromolekularen Stoffen einer polymer-homologen Reihe ebenfalls auf Verunreinigungen zurückzuführen ist, deren Rolle niedrigmolekulare Glieder der Reihe übernehmen könnten.

Wie aus den im später folgenden Abschnitt beschriebenen Überlegungen hervorgeht, ist die Beimischung kurzkettiger Anteile auf das Schmelzintervall ohne Einfluß. Zur Sicherheit wurden aber die nachstehenden Versuche durchgeführt. Sie zeigen, daß selbst eine sorgfältige Fraktionierung der polymolekularen Substanz das Schmelzintervall nicht zum Verschwinden bringt.

Von einem Polyäthylen mit einem mittleren Molekulargewicht $\overline{M}_0 = 14800$ wurde zunächst nach der in Teil I (1) beschriebenen Methodik eine langkettige oberste Fraktion 1 mit dem Molekulargewicht $\overline{M}_1 = 34000$ abgetrennt. Der Hauptteil 2 blieb mit einem Molekulargewicht $\overline{M}_2 = 9200$ übrig. Nachdem ein Teil zur späteren Untersuchung abgenommen war, wurde Teil 2 wieder gelöst und durch Zusatz von etwas Fällungsmittel die nächste Fraktion 3 abgeschieden. Das Molekulargewicht von 3 ist höher und beträgt $\overline{M}_3 = 16000$, da die kurzkettigen Anteile von 2 in Lösung geblieben sind. Es ist sozusagen der untere Teil der Verteilungskurve abgeschnitten und dadurch die Substanz vereinheitlicht worden. Dieses Verfahren des Auflösens und erneuten Ausfällens mit weniger Fällungsmittel wurde mehrmals wiederholt und die Molekulargewichtsverteilung der Substanz dadurch immer enger gestaltet. Mit wachsendem mittleren Molekulargewicht steigt auch, wie zu erwarten, der Schmelzpunkt der Fraktion an. Das Schema der Fraktionierung und die Volumenschmelzkurven von 0 und 5 sind in Abb. 3 zusammengestellt. Das Schmelzintervall ändert sich trotz der zunehmenden molekularen Ein-

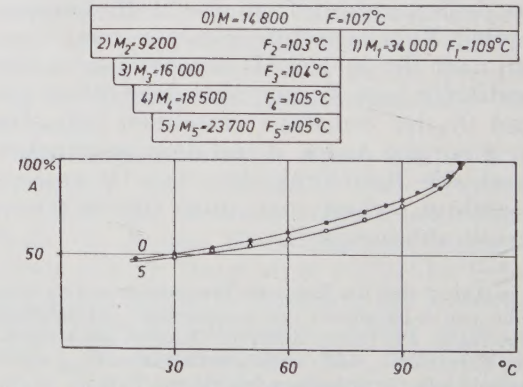

Abb. 3. Fraktioniersohema des Polyäthylens $M = 14800$ Aufschmelzkurven von 0 und Fraktion 5

heitlichkeit der Substanz so geringfügig, daß man es als praktisch gleichbleibend ansehen kann. Wegen der Abtrennung der langkettigen Fraktion 1 liegt der Schmelzpunkt von 5 niedriger als der von 0. Auf keinen Fall nimmt die Anisothermie des Aufschmelzens bei zunehmender Einheitlichkeit ab.

Später im Teil V zu veröffentlichende Ergebnisse des Schmelzverhaltens von Paraffin-Polyäthylenmischungen zeigen, daß sogar Zusätze bis zu 90 Gewichtsprozent Paraffin den Polyäthylenschmelzbereich nicht verändern. Man erhält eine Überlagerungskurve, auf welcher der Polyäthylen- und Paraffinschmelzbereich deutlich getrennt sind. Als Resultat ergibt sich, daß weder kurze Ketten als Verunreinigungen aufgefaßt, noch die Polymolekularität für das makromolekulare Schmelzintervall verantwortlich gemacht werden können.

Diese experimentellen Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den theoretischen Überlegungen von Richards (11), welcher das Auftreten des Schmelzintervalls bei Polyäthylenen auf seine Uneinheitlichkeit zurückführt, und der auf statistischer Basis beruhenden Aussage von Flory (13), daß ein Schmelzintervall durch Beimischungen um das Zehnfache verbreitert werden solle.

b) Polymolekularität und Kristalltyp

1. von Mikromolekülen

Bei dem Vorliegen eines Gemisches mikromolekularer Substanzen ungleicher, aber kurzer Kettenlängen, also einer Mischung von Polymerhomologen des Gebietes I in Abb. 1, können sich, wenn Kristallisation eintritt, stets nur normale Kristalle ausbilden. Denn entweder kristallisieren die Komponenten im gleichen Gitter und bilden einen einheitlichen Kristall oder sie entmischen sich. Es entsteht ein Gemisch aus normalen Kristallen, da jeder Stoff für sich kristallisiert.

2. von Mikro- und Makromolekülen

Betrachten wir nun ein Gemisch von mikromolekularen Stoffen des Gebietes I mit makromolekularen des Gebietes II einer gleichen polymerhomologen Reihe. In der Schmelze befinden sich die Makromoleküle im Zustand einer Flüssigkeit mit fixierter Struktur, welche durch die mikromolekulare Schmelze etwas aufgelockert wird. Bei der Abkühlung entsteht zunächst innerhalb der Schmelze das Netz der Fransenkristalle, in deren Maschen sich die niedrigmolekulare Schmelze ansammelt. Wird die Temperatur unter den Schmelzpunkt des niedrigmolekularen Anteils gesenkt, so kristallisiert auch dieser. Die Gegenwart des makromolekularen Netzes aus Fransenkristallen spielt also keine Rolle, da eine innermolekulare Entmischung beim kristallinen Verhängen der Makromoleküle stattfindet; jede Substanz kristallisiert für sich in ihrem spezifischen Kristalltyp. Demgemäß werden auch zwei Schmelzpunkte in einem solchen Gemisch beobachtet, worüber im Teil V der Arbeit berichtet werden soll.

3. von Makromolekülen

Sind nur makromolekulare Stoffe des Gebietes II der gleichen homologen Reihe aber von verschiedener Kettenlänge miteinander vermischt, so ist das auf den Kristalltyp ohne Einfluß. Es werden sich stets nur Fransenkristalle bilden, wenn die kinetische Einheit kleiner als das gesamte Molekül geworden ist, wie es im Gebiet II des Schemas der Abb. 1 der Fall ist. Die Kristallitgröße hängt nur vom konstitutionsbedingten Schlängelungsgrad des Makromoleküls im fixiertflüssigen Zustand ab; sie ist von der Kettenlänge unabhängig.

Es wird daher auch aus der Schmelze von theoretisch vollkommen gleichlangen, jedoch kettengliedbeweglichen Makromolekülen (also im Gebiet II) sich nie ein normaler; Kristall bilden können; denn die Makromoleküle müssen bei der zur Kristallisation erforderlichen Abkühlung in den Zustand mit fixierter Struktur eintreten, sie werden also lagefixiert. Zum Aufbau eines normalen Kristalles ist aber unbedingt ein Platzwechsel der Moleküle erforderlich. Ein normaler Kristall kann aus Makromolekülen nur durch „kristalline Synthese" aufgebaut werden, d. h. die Kristallbausteine müssen bei der chemischen Synthese in kristalliner Ordnung aneinander gereiht werden. Dazu allerdings scheint die Natur in vielen Fällen ohne weiteres in der Lage zu sein.

c) Amorphe Bereiche = Kristallfransen

Nachdem der im übrigen längst bekannte Unterschied der Kristalltypen von mikro- und makromolekularen Substanzen festgestellt, ihr Auftreten aber genauer analy-

siert worden ist, möchte man glauben, nunmehr den Schlüssel zur Erklärung des anisothermen Aufschmelzens der Makromoleküle im Auftreten amorpher Bereiche, den Kristallfransen, gefunden zu haben.

Wenn man aber den Versuch einer mathematischen Beschreibung der A-T-Schmelzkurven in Abb. 4 unternimmt, so stößt man stets auf eine Differentialgleichung in der Form

$$dA = c\,(A - A_0)\,dT \qquad [1]$$

Hierbei bedeutet $A - A_0$ den nach Beginn des Aufschmelzens neu aufgeschmolzenen Anteil vormals kristalliner Phase, also A_0 den stets amorphen, nicht kristallisierfähigen Anteil. Der Ausdruck $A - A_0$ sagt aus, daß die Kristallfransen, also die stets amorphen Anteile A_0, welche durch die Verschlaufung der Makromoleküle verursacht werden, keinesfalls an dem Aufschmelzen beteiligt sind. Da die Gleichung später besprochen wird, wollen wir auf diesen Punkt im be-

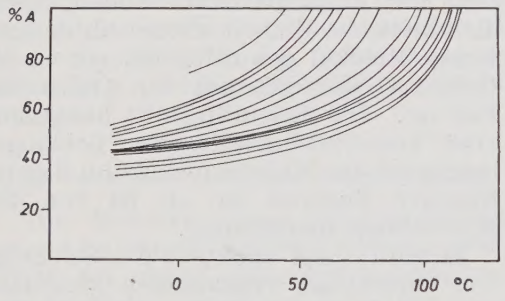

Abb. 4. A-T-Kurven von fraktionierten Polyäthylenen

treffenden Kapitel zurückkommen. Die Feststellung jedoch, daß das Aufschmelzen sich analytisch zwanglos nur durch die Gl. [1], nicht aber etwa durch eine Gleichung der Form

$$dA = c\,A\,dT \qquad [2]$$

beschreiben läßt, schalten von vornherein alle Theorien aus, welche die Kristallfransen zum Ausgangspunkt ihrer Erklärung nehmen.

V. Molekularkinetische Theorie des Aufschmelzens makromolekularer Stoffe

a) Allgemeine Beschreibung

Der unterschiedliche Schmelzmechanismus kann von der Tatsache aus aufgeklärt werden, daß wir bei mikromolekularen Substanzen eine Phasengrenze fest/flüssig, bei makromolekularen hingegen eine fest/fixiertflüssige Übergangszone finden.

Bei der mikromolekularen Substanz rotieren die Moleküle im geschmolzenen, flüssigen Zustand bei völliger Freiheit der Orientierung der Rotationsachsen. An der Oberfläche des Kristalls stehen ihre Rotatinsachsen vorwiegend in Richtung der Flächennormalen, die Moleküle können aber in beiden Fällen beliebig oft ihren Platz wechseln. Die Abtrennarbeit kann dem an der Kristalloberfläche sitzenden abzutrennenden Mikromolekül durch thermischen Stoß seiner Nachbarn geliefert werden, wobei die Energie wiederum durch thermische Stöße nachgeliefert werden kann.

Bei der makromolekularen Substanz ist infolge der Phasengrenze fest/fixiertflüssig, bedingt durch die hauptvalenzmäßige Verknüpfung der Kettenglieder, jedes aufzuschmelzende kristalline Kettenglied nur einem einzigen geschmolzenen Kettenglied benachbart, welches sein Aufschmelzen völlig steuert. Das Abtrennen geschieht dadurch, daß das geschmolzene Kettenglied seinen kristallinen Nachbarn aus dem Kristallgefüge herausdreht. Hierzu sind zwei Voraussetzungen vonnöten:

1. die Drehachse muß in Richtung der Achse des kristallisierten Makromolekülteils liegen,
2. das geschmolzene Nachbarkettenglied muß die erforderliche Dreharbeit leisten können.

Die erste Voraussetzung erklärt zwanglos den experimentellen Befund, daß der bleibend amorphe Anteil keinen Beitrag zum Schmelzen liefert. Liegen doch die kristallisationsunfähigen Kristallfransen abgeknickt oder verschlauft, also nicht in Richtung der Kristallite. Nur der, bei bereits im Gange befindlichen Aufschmelzen neu hinzugekommene, geschmolzene Anteil $A - A_0$ liegt wegen des Zustandes fixiertflüssig in Richtung der Kristallitachsen und bleibt ohne äußere Einflüsse auch trotz thermischer Bewegung in dieser Lage, so daß er bei Abkühlung sofort wieder kristallisieren kann.

Die zweite Voraussetzung liefert eine Erklärung für das anisotherme Aufschmelzen. Hierfür ist vor allem die Tatsache ausschlaggebend, daß im Gegensatz zur mikromolekularen Substanz die Kettenglieder des makromolekularen Stoffes durch Hauptvalenzen miteinander verbunden sind. Unterhalb der Einfriertemperatur hat das Makromolekül einen einheitlichen Bewegungszustand, obgleich es mehrfach

kristalline und amorphe Bereiche durchläuft. Seine Glieder schwingen in der Kettenebene (15), gleichgültig, ob sie einem Kristallit oder amorphem Bereich angehören. Man darf also trotz des Unterschieds von amorph und kristallin von einem einphasigen Festkörper sprechen.

Die Kurve der potentiellen Energie zwischen benachbarten Kettengliedern hat die Form einer sogenannten Potentialmulde, welche zwischen kristallisierten Kettengliedern steil, tief und regelmäßig, zwischen amorph angeordnet liegenden hingegen flach und unregelmäßig ist. Im Verlaufe einer Erwärmung werden diejenigen Kettenglieder bei Überschreitung der Einfriertemperatur zu Torsions-(Drill)schwingungen angeregt, deren Potentialmulden flacher sind, da ihre Anregungsenergie am niedrigsten ist, das sind die amorphen. In den amorphen Abschnitten des Makromoleküls kommen daher die Kettenglieder bei ihrer Einfriertemperatur T_G infolge ihrer zusätzlichen Drillschwingungen in den fixiertflüssigen Zustand. Die Einfriertemperatur teilkristalliner Polymerer ist gegenüber der von rein amorphen erhöht. Die beiderseits eingespannten amorphen Bereiche sind schwerer anregbar als die mit freien Enden, ähnlich wie vernetzte Makromoleküle. Die Einfriertemperatur liegt stets unterhalb des Schmelzpunktes. Die kristallinen Kettenglieder schwingen weiterhin nur linear transversal in der Kettenebene, sie bleiben im festen Zustand. Unterhalb T_G ist demnach die Substanz einphasig, oberhalb zweiphasig mit festen kristallinen und fixiertflüssigen amorphen Bereichen.

Welche Folgen hat nun die Aufspaltung des Stoffes in zwei Phasen oberhalb der Einfriertemperatur auf das Gleichgewicht kristallin-amorph?

Bei Temperaturen unterhalb der Einfriertemperatur können die Kettenglieder nur transversal in der Kettenebene schwingen. Die auf dem Molekül sich ausbildende thermokinetische Welle ist linear polarisiert. Sie läuft unbehindert die Kette entlang und unterscheidet nicht zwischen kristallinen und amorphen Bereichen innerhalb des teilkristallinen Makromoleküls. Von der Einfriertemperatur an werden die Drillschwingungen des amorphen Bereiches in Form von Drehbewegungen der Kettenglieder um die (allerdings nur von Knoten zu Knoten, also segmentweise durch eine Gerade anzunähernde) Molekülachse angeregt. Die Drehbewegungen der Kettenglieder sind ebenfalls untereinander gekoppelt, so daß sich eine stehende Torsionsschwingungswelle ausbildet. Sie ist auf den amorphen Kettenbereich beschränkt, kann nicht in die Kristallite eindringen und wird am Kristallitende reflektiert. Die kristallinfeste Phase wirkt auf die Torsionswelle wie ein Polarisationsfilter auf einen Lichtstrahl, das nur das Licht einer Schwingungsebene durchläßt. Durch die Torsionsschwingungswelle werden die am Ende des Kristallites sitzenden, den drillenden amorphen Gliedern benachbarten Kettenglieder sich in einem ähnlichen Übergangszustand befinden wie die Moleküle auf der Oberfläche eines normalen Kristalles eines mikromolekularen Stoffes. Ihre Rotationszustandssumme unterscheidet sich ebenfalls von derjenigen der Moleküle innerhalb der Schmelze. Die Kristallitendglieder sind also nur etwas schwerer anregbar als die Glieder im amorphen Teil. Überschreitet ihre Torsionsschwingungsenergie die Kristallbindungskräfte, so werden die Kettenglieder ihre Nachbarn aus dem Kristallit herausdrehen können; wird sie infolge von Abkühlung geringer, so werden die Glieder wieder bis zum verschlauften amorphen — und daher kristallisationsunfähigen — Anteil hin auskristallisieren.

Die Beantwortung der Frage steht jetzt noch offen, wieso bei einer bestimmten Temperatur ein Makromolekül nicht völlig aufschmelzen kann. Die Erklärung hierfür liegt in der Tatsache, daß auf dem Makromolekül sich eine stehende Welle ausbildet, die thermische Energie der Kettenglieder auf diese Weise eine Funktion der Länge des Makromoleküls wird. Das ist bei Mikromolekülen nicht der Fall. Infolge der Nichtbeteiligung des ständig amorphen Anteils A_o muß man folgern, daß die den Aufschmelzmechanismus steuernde Torsionswelle vom Kristallitende bis zum Ende des kristallisationsfähigen Teils des Makromoleküls läuft, wo mit einer Abknickung oder Verschlaufung der stets amorphe Zwischenteil mit einer unabhängigen Torsionswelle beginnt, der dann wiederum nach einer Weile in ein kristallisierfähiges geschmolzenes Stück übergeht und so fort. Die in Torsionsschwingungen befindlichen geschmolzenen, aber kristallisierfähigen Kettenglieder liefern nun die zum Herausdrehen weiterer noch im Kristallit befindlicher Kettenglieder nötige Dreharbeit. Dadurch verlängert sich die Länge des torsionsschwingenden Teils vom Abknick-

punkt bis zum Kristallitbeginn. Da bei konstanter Temperatur die mittlere Energie der Kettenglieder eine Funktion der Molekülläge ist und bei Zunahme der Länge abnimmt, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, sinkt schließlich die kinetische Energie des Kettengliedes, welches einem noch kristallinen benachbart ist, unter den Wert der Abtrennarbeit. Das Aufschmelzen ist beendet, wenn nicht durch weitere Temperaturerhöhung das Drehmoment am Ende des aufgeschmolzenen Makromolekülteiles wieder erhöht wird.

Diese Überlegung kann noch in etwas exakterer Weise gestützt werden.

b) Das anisotherme Aufschmelzen

Betrachten wir die Kettenglieder als Massenpunkte und denken uns ihre Masse kontinuierlich auf das Makromolekül verteilt, dann vereinfachen sich die Berechnungen sehr, weil unhandliche Summen in Integrale übergehen. Man kann das ohne Verlust an Exaktheit tun, geschieht es doch beispielsweise auch bei den Betrachtungen der Verteilungskurven der Makromolekülläge. Es sei l die Länge eines bereits aufgeschmolzenen, kristallisierfähigen Bereiches vom Kristallitende bis zum Beginn des stets kristallisierunfähigen amorphen Zwischenteiles, wie die Abb. 5 veranschaulichen soll.

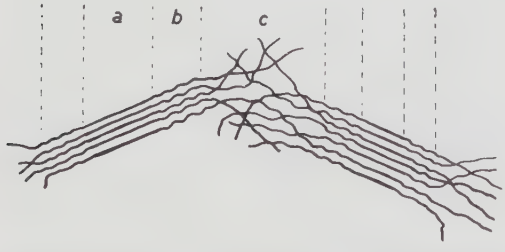

Abb. 5. Schmelzende teilkristalline Makromoleküle
a) kristallin $1 - A$
b) geschmolzen $A - A_o$
c) stets amorph A_o

Die Ausdrücke für die Anteile der kinetischen und potentiellen Energie dieses aufgeschmolzenen Zwischenbereiches der Länge l, welche auf Torsionsschwingungen beruhen, lauten demnach, wenn als x-Achse die Rotationsachse genommen wird:

$$E_{kin} = \frac{\varrho \pi R^4}{4} \int_0^l \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t}\right)^2 dx \qquad [3]$$

$$E_{pot} = \frac{G \pi R^4}{4} \int_0^l \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t}\right)^2 dx \qquad [4]$$

Ψ = Torsionswinkel, G = Torsionsmodul, ϱ = Dichte, R = Radius der Kette

Hieraus ergibt sich die Differentialgleichung der Torsionsschwingungen zu

$$\varrho \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = G \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \qquad [5]$$

mit der allgemeinen Lösung aufgeschrieben für eine Grundschwingung:

$$\Psi = \Psi_o \sin \frac{v_o \pi x}{l} \sin \frac{c\, v_o \pi t}{l} \quad \text{mit } c = \sqrt{\frac{G}{\varrho}} \qquad [6]$$

Die Abhängigkeit der Verdrillung Ψ eines Punktes des Makromoleküls vom Ort x und der Zeit t ist daraus ablesbar. Die mittlere Torsionsschwingungsenergie eines Kettengliedes (Massenpunktes) und seine Abhängigkeit von der Saitenlänge und der Temperatur kann jetzt berechnet werden.

Zu diesem Zweck geht man mit der Lösung der Differentialgleichung [6] in Gleichung [3] und bildet die Mittelwerte über die Länge und die Zeit. Man erhält

$$\bar{E}_{tors} = \frac{\varrho \pi R^4}{4} \frac{1}{l} \frac{1}{t} \int_0^l \int_0^t \sin \frac{v_o \pi x}{l} \sin \frac{c\, v_o \pi t}{l}\, dt\, dx \qquad [7]$$

und hieraus

$$\bar{E}_{tors} = \frac{\varrho \pi R^4}{16} \Psi^2{}_o \frac{c^2 v_o^2 \pi^2}{l^2} \qquad [8]$$

Faßt man in [8] die konstanten Faktoren zu

$$A = \frac{\varrho R^4 c^2 \pi^3}{16}$$

zusammen, so ergibt sich der vereinfachte Ausdruck

$$\bar{E}_{tors} = A \frac{\Psi^2{}_o v_o^2}{l^2} \qquad [9]$$

für die mittlere Torsionsschwingungsenergie eines Kettengliedes im amorphen, drillschwingenden Zwischenstück der Länge l des teilkristallinen Makromoleküls der Gesamtlänge P.

Die Torsionsschwingungsenergie eines Makromolekülkettengliedes ist nun eine Funktion der Temperatur, es gilt daher ohne speziellere Voraussetzungen ganz allgemein $E(\Psi, v) = f(T)$, und aus [9] wird allgemein

$$\bar{E}_{tors} = \frac{f(T)}{l^2} \qquad [10]$$

Bei einer bestimmten Temperatur hat die Torsionsschwingungsenergie E_{tors} eines Ket-

tengliedes einen konstanten Wert. Es ergibt sich deshalb

$$\left(\frac{f(T)}{l^2}\right)_T = \text{const.} \qquad [11]$$

Jeder Temperatur T entspricht eine bestimmte Länge l der aufgeschmolzenen Bereiche des Makromoleküls. Eine Vergrößerung der geschmolzenen Teillänge l ist deshalb nur durch eine Temperaturerhöhung zu erzielen.

Im Gegensatz zu den niedrigmolekularen Stoffen ist ein isothermes Schmelzen bei Makromolekülen unmöglich, da die geschmolzenen Kettenglieder gekoppelte Torsionsschwingungen ausführen.

c) Die Schmelzbereichformel

Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde, bleibt oberhalb der Einfriertemperatur die mittlere Grenztorsionsschwingungsenergie der geschmolzenen Kettenglieder, welche gerade der Abtrennarbeit der kristallinen Segmente entspricht, unabhängig von der Temperatur konstant; denn die momentan durch eine weitere Temperaturerhöhung auftretende Drillenergiezunahme der bereits geschmolzenen Kettenglieder wird durch das Aufschmelzen einer entsprechenden Zahl von kristallinen Kettengliedern und die Anregung der Grenzdrillschwingung auf ihnen wieder verbraucht.

Die Gleichung der Temperaturabhängigkeit der Länge l des geschmolzenen Anteils läßt sich mit folgender Überlegung ableiten: Die kristallinen Kettenglieder eines Makromoleküls können nur transversal in der Kettenebene schwingen. Die zusätzlich drillschwingenden amorphen Kettenglieder schwingen ebenfalls transversal in der gleichen Ebene wie die kristallisierten. Sie besitzen also den gleichen Teilbetrag der Oszillationsenergie, hinzu kommt die Torsionsschwingungsenergie. Wird die Temperatur um dT erhöht, so nimmt die Gesamtenergie der Kette zu. Hiervon entfällt ein Teil auf die allen Kettengliedern (gleichgültig ob kristallin oder amorph) eigene Transversalschwingung. Da diese am Schmelzmechanismus nicht teilnimmt, wirkt sie sich in einer Temperaturerhöhung der gesamten Kette aus. Der andere Teil erhöht die Drillenergie, da aber wie bereits gesagt, die mittlere Grenzdrillenergie stets der Kristallkohäsion oder Schmelzwärme gleich sein muß, tritt so lange ein Aufschmelzen ein, bis beide Energien wieder gleich sind. Es bleibt bei Zunahme der Transversalschwingungsenergie der amorphen Kettenglieder ihre Grenzdrillschwingungsenergie konstant. Überspitzt könnte man formulieren: Ein Makromolekül schmilzt isotherm bei steigender Temperatur. Es bleibt also während des Aufschmelzens der auf die Torsionsschwingungen der aufgeschmolzenen Kettenglieder entfallende Anteil des Wärmeinhalts konstant:

$$dH_{tors} = 0 \qquad [12]$$

Andererseits gilt

$$dH_{tors} = c_{tors}(l - l_o)\,dT - (L_p + H_{tors})\,dl \qquad [13]$$

worin dl den aufgeschmolzenen Kettenteil, L_p seine Schmelzwärme pro Kettenglied und H_{tors} denjenigen Anteil des auf die Torsionsschwingungen entfallenden Wärmeinhaltes bedeutet, der im Gleichgewicht vorhanden ist, also die mittlere Grenzdrillenergie pro Kettenglied. c_{tors} ist der Anteil der spezifischen Wärme pro Kettenglied, welcher auf die Drillschwingungen entfällt. Hieraus ergibt sich die Differentialgleichung

$$dl = \frac{c_{tors}}{L_p + H_{tors}}(l - l_o)\,dT \qquad [14]$$

Bei Annahme einer nur geringfügigen Temperaturabhängigkeit von c_{tors}, L_p und H_{tors} wird hieraus

$$dl = c\,(l - l_o)\,dT \qquad [15]$$

In die Differentialgleichung für die Temperaturabhängigkeit des amorphen Anteils A läßt sie sich leicht umformen, indem man ihre beiden Seiten durch die Kettenlänge P dividiert, und da $l/P = A$ ist, erhält man

$$\frac{dA}{A - A_o} = c\,dT \qquad [16]$$

$A - A_o$ ist der neu aufgeschmolzene, vorher kristalline Anteil der Substanz. Integration der Differentialgleichung ergibt

$$\int_A^1 \frac{dA}{A - A_o} = c \int_T^F dT \qquad [17]$$

An den oberen Grenzen ist $T = F$, dem Schmelzpunkt der Substanz, und $A = 1$. Man erhält:

$$\ln(1 - A_o) - \ln(A - A_o) = c\,(F - T)$$

Verwendet man dekadische Logarithmen und setzt

$$\log(1 - A_o) = B,$$

so erhält man

$$\log(A - A_o) = B - \frac{c}{2{,}3}(F - T)$$

oder mit

$$\frac{c}{2{,}3} = k = \frac{c_{tors}}{2{,}3\,(L_p + H_{tors})} \qquad [18]$$

$$\log\,(A - A_o) = B - k\,(F - T) \qquad [19]$$

In Abb. 6 ist an einigen Beispielen die Leistungsfähigkeit der Formel [19] zu sehen. Größere Abweichungen treten kurz unterhalb des Schmelzpunktes auf, was wahrscheinlich durch die Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit des Wertes [18] von k verursacht wird, die aber am Ende des Schmelzintervalls doch stärker bemerkbar wird.

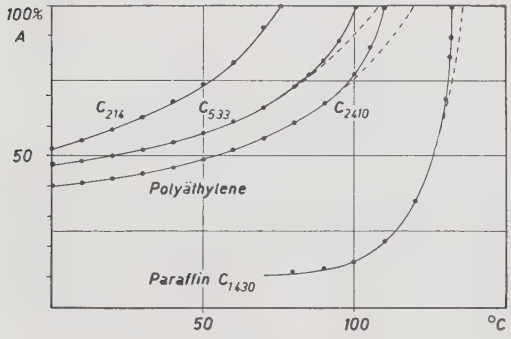

Abb. 6. A-T-Schmelzkurven
——— experimentell
- - - - - berechnet

d) Das Schmelzvermögen k bei Paraffinen und Polyäthylenen

Die Schmelzkurven von n-Paraffinen steigender Kettenlänge, welche in Abb. 2 aufgezeichnet sind, vermitteln einen Eindruck des Übergangs vom mikro- zum makromolekularen Schmelzmechanismus. Mit zunehmender Kettenlänge wird das Schmelzintervall breiter. In Tab. 1 sind die Funktionen [19], welche das Aufschmelzen beschreiben, zusammengestellt. Trägt man die allerdings nur spärliche Zahl von Werten für die Konstante k, das Schmelzvermögen, gegen $1/P$ auf, so erhält man eine Gerade, deren Extrapolation auf $P = \infty$ für k den Grenzwert 3 ergibt. Eine Beurteilung der Bedeutung der Konstanten k wird durch den Ausdruck [18] ermöglicht.

Tabelle 1

Kettenlängenabhängigkeit des Schmelzintervalls von Paraffinen

(Amorpher Anteil A in %)

C_{45}	$\log\,(A - 9) = 1{,}95 - 10 \cdot 10^{-2}\,(85 - T)$
C_{65}	$\log\,(A - 6) = 2{,}00 - 9 \cdot 10^{-2}\,(94 - T)$
C_{110}	$\log\,(A - 7) = 1{,}96 - 4{,}9 \cdot 10^{-2}\,(119 - T)$
C_{1430}	$\log\,(A - 11) = 1{,}93 - 3{,}9 \cdot 10^{-2}\,(132 - T)$

Im Zähler steht c_{tors}, also derjenige Anteil der spezifischen Wärme pro Kettenglied, welcher auf Torsionsschwingungen beruht. Im Nenner steht die Schmelzwärme und die Grenztorsionsenergie, welche wiederum das Integral über die Torsionswärme von der Einfriertemperatur bis zum Beginn des Aufschmelzens darstellt. Derjenige Wert, welcher in diesem Ausdruck für k kettenlängenabhängig sein kann, ist c_{tors}. Leider fehlen die Meßwerte von c_{tors} für die hier untersuchten Stoffe. Wie Messungen am Polystyrol ergaben [19], nimmt die spez. Wärme mit dem Polymerisationsgrad zu und nähert sich allmählich einem Grenzwert. Da im Nenner des Ausdrucks [18] für k das Integral, welches c_{tors} enthält, stärker wächst als der Zähler, wird der numerische Wert für k abnehmen und sich schließlich einem Grenzwert nähern, wie es tatsächlich der Fall ist.

Tabelle 2

Temperaturabhängigkeit des amorphen Anteils fraktionierter Polyäthylene

(Amorpher Anteil A in %)

M	P	$\log(A - A_o) = B - k\,(F - T)$
70000 / 5000		$\log(A - 36{,}5) = 1{,}68 - 1{,}06 \cdot 10^{-2}\,(113 - T)$
44600 / 3190		$\log(A - 36) = 1{,}74 - 1{,}00 \cdot 10^{-2}\,(112 - T)$
42800 / 3060		$\log(A - 41) = 1{,}76 - 1{,}05 \cdot 10^{-2}\,(114 - T)$
42800 / 3060		$\log(A - 41) = 1{,}76 - 1{,}08 \cdot 10^{-2}\,(114 - T)$
41400 / 2960		$\log(A - 40) = 1{,}78 - 1{,}06 \cdot 10^{-2}\,(113 - T)$
40000 / 2860		$\log(A - 38) = 1{,}70 - 1{,}05 \cdot 10^{-2}\,(114 - T)$
28600 / 2040		$\log(A - 31{,}5) = 1{,}70 - 0{,}95 \cdot 10^{-2}\,(109 - T)$
33700 / 2410		$\log(A - 36) = 1{,}70 - 1{,}00 \cdot 10^{-2}\,(110 - T)$
23400 / 1670		$\log(A - 36) = 1{,}65 - 1{,}00 \cdot 10^{-2}\,(109 - T)$
22400 / 1600		$\log(A - 35) = 1{,}67 - 1{,}00 \cdot 10^{-2}\,(109 - T)$
19000 / 1360		$\log(A - 38) = 1{,}60 - 1{,}02 \cdot 10^{-2}\,(110 - T)$
18600 / 1330		$\log(A - 35) = 1{,}67 - 0{,}98 \cdot 10^{-2}\,(107 - T)$
12600 /	900	$\log(A - 40) = 1{,}71 - 0{,}96 \cdot 10^{-2}\,(107 - T)$
11000 /	782	$\log(A - 40) = 1{,}64 - 0{,}90 \cdot 10^{-2}\,(104 - T)$
9300 /	665	$\log(A - 40) = 1{,}69 - 0{,}96 \cdot 10^{-2}\,(103 - T)$
7900 /	563	$\log(A - 42) = 1{,}60 - 0{,}94 \cdot 10^{-2}\,(101 - T)$
7500 /	533	$\log(A - 40) = 1{,}73 - 0{,}90 \cdot 10^{-2}\,(101 - T)$
6400 /	460	$\log(A - 44) = 1{,}71 - 0{,}84 \cdot 10^{-2}\,(101 - T)$
5400 /	385	$\log(A - 40) = 1{,}69 - 0{,}84 \cdot 10^{-2}\,(98 - T)$
4800 /	342	$\log(A - 35) = 1{,}64 - 1{,}03 \cdot 10^{-2}\,(98 - T)$
3800 /	272	$\log(A - 35) = 1{,}74 - 0{,}90 \cdot 10^{-2}\,(97 - T)$
3400 /	242	$\log(A - 45) = 1{,}81 - 1{,}06 \cdot 10^{-2}\,(62 - T)$
3000 /	214	$\log(A - 42) = 1{,}83 - 0{,}96 \cdot 10^{-2}\,(78 - T)$
2900 /	207	$\log(A - 40) = 1{,}74 - 1{,}00 \cdot 10^{-2}\,(74 - T)$
2600 /	187	$\log(A - 41) = 1{,}78 - 0{,}98 \cdot 10^{-2}\,(85 - T)$
2500 /	179	$\log(A - 50) = 1{,}80 - 1{,}35 \cdot 10^{-2}\,(68 - T)$
2400 /	171	$\log(A - 38) = 1{,}68 - 0{,}98 \cdot 10^{-2}\,(63 - T)$
2400 /	171	$\log(A - 41) = 1{,}87 - 0{,}93 \cdot 10^{-2}\,(72 - T)$
1160 /	83	$\log(A - 52) = 2{,}20 - 1{,}94 \cdot 10^{-2}\,(65 - T)$
1100 /	79	$\log(A - 50) = 1{,}70 - 1{,}00 \cdot 10^{-2}\,(65 - T)$

Tab. 2 zeigt die Funktionen [19], welche die Aufschmelzkurven von Polyäthylen beschreiben, von denen einige in Abb. 4 zusammengestellt sind. Infolge des Auftretens von Seitengruppen ist offensichtlich

eine Verlängerung der Kristallite und damit eine Zunahme des makromolekularen Charakters beim Schmelzen hier schon von geringeren Kettenlängen ab nicht mehr möglich, der Grenzwert des Schmelzvermögens k ist bedeutend schneller erreicht, außerdem ist er kleiner. Offenbar erschweren die Seitengruppen das Aufschmelzen.

VI. Der Schmelzpunkt von Hochpolymeren

a) Seine Kettenlängenabhängigkeit bei parallelen Makromolekülen

Nachstehend soll überlegt werden, wie sich der Schmelzpunkt eines kristallisierten Polymeren mit der Kettenlänge änderte, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

1. Die Substanz ist polymereinheitlich, die Makromoleküle haben also alle die gleiche Kettenlänge.
2. Die Makromoleküle sind auf ihrer ganzen Länge kristallisiert, ohne in ihrer Kette amorphe Zwischenbereiche aufzuweisen, d. h. sie liegen völlig parallel.

Nach dem in den vorstehenden Abschnitten entwickelten Schmelzmechanismus von teilkristallinen Polymeren ist infolge des Drillschmelzmechanismus der Schmelzpunkt der Substanz von der Länge seiner Kristallite abhängig. Eine Probe mit kurzen Kristalliten ist demgemäß eher aufgeschmolzen als eine mit langen, da bei beiden der Beginn des Schmelzintervalls der gleiche ist. Das ist auch thermodynamisch richtig; denn für Mikrokriställchen gibt es eine Schmelzpunktserniedrigung auch bei normalen Kristallen.

Nun sei auf Grund unserer zweiten Voraussetzung das Molekül vollkommen kristallin, das Aufschmelzen kann deshalb nur von den Molekülenden her erfolgen. Mit zunehmender Kettenlänge des Makromoleküls wird der Kristallit länger, das Aufschmelzintervall breiter und damit der Schmelzpunkt der Substanz höher, er müßte daher mit der Kettenlänge ständig zunehmen. Ein unendlich langes kristallisiertes Molekül hätte daher einen unendlich hohen Schmelzpunkt. Die thermische Anregung erreicht aber schon bei sehr langen Makromolekülen einen so großen Wert, daß die Energie der Hauptvalenzbindung erreicht wird. Der aufgeschmolzene Anteil der Kette schwingt dann so stark, daß das Molekül zerreißt. Wie man es bei manchen Polymeren beobachten kann, zersetzt sich die Substanz, ohne aufzuschmelzen.

b) Geschlängelte Makromoleküle

In Wirklichkeit ist die Bedingung der vollständigen störstellenfreien Kristallisation nie erfüllt. Der maximale Ordnungsgrad von n-Paraffinen beträgt wegen der Verschlingung der langen Ketten untereinander 88 %. Bei Polyäthylen ist er wegen der zusätzlichen Störwirkung der Seitengruppen niedriger und erreicht höchstens 60 %.

Die Verschlingung geschieht dadurch, daß die langen Moleküle innerhalb der Schmelze in einer schlängelnden Bewegung begriffen sind. Auch wenn sie zunächst parallel gelagert wären, würden sie sich durch thermische Bewegung allmählich ineinander verschlingen, wobei der Verschlaufungsgrad durch die Beweglichkeit der Kette und die Abstände der Schwingungsknoten bedingt wird (20). In einer solchen Schmelze werden sich bei einer Abkühlung unterhalb des Schmelzpunktes die Kristallitkeime an den begünstigten Stellen bilden, wo die Kettenglieder einander streckenweise parallel liegen. Wird die Temperatur gesenkt, so schreitet das Wachstum der Kristallite so weit fort, bis es durch eine Verschlingungsstelle begrenzt wird. So entstehen längs eines Makromoleküls eine Menge von Kristalliten, die durch amorphe Zwischenstücke unterbrochen sind.

1. Paraffine

Aus dem in Teil III (3) geschilderten experimentellen Befund, daß mit wachsender Kettenlänge der amorphe Anteil der n-Paraffine einem Grenzwert zustrebt, ergibt sich somit eine Grenzlänge für die Kristallite. Ein Kristallit schmilzt nur von seinen Enden her auf. Dabei ist es ohne Bedeutung, welcher Art das Endglied ist, das dem letzten kristallinen Glied im Kristallit benachbart liegt. Es könnte das tatsächlich ein Makromolekülendglied sein, welches stets aus dem Kristallit herausragt. Die Zahl dieser Endglieder ist aber bei großen Kettenlängen vernachlässigbar gering. Als Endgruppen zählen daher nur noch die innermolekularen Endglieder der amorphen Zwischenbereiche. Ihre Zahl strebt mit dem amorphen Anteil bei wachsender Kettenlänge einem Grenzwert zu. Deshalb muß auch der Schmelzpunkt der n-Paraffine einem Grenzwert zustreben. Ein Ergebnis, das ebenfalls im Teil III (3) experimentell bestätigt werden konnte.

2. Polyäthylene

In der Reihe der Polyäthylene muß außerdem noch die Störwirkung der Seitengruppen, welche nicht in das Paraffingitter passen, berücksichtigt werden. Zusätzlich zu den Verschlingungsstellen entstehen durch die Seitengruppen neue amorphe Bereiche; der Ordnungsgrad von verzweigten Paraffinen, also Polyäthylenen, muß daher geringer als der einer gleichlangen, unverzweigten Paraffinkette sein. Dementsprechend liegt auch die Grenztemperatur des Schmelzpunktes bei diesen Stoffen niedriger als bei den Paraffinen. Das zeigt auch der thermische Abbau des Polyäthylens. Wie im Teil III (3) beschrieben, setzt er an den Seitengruppen ein. Ein abgebautes Polyäthylen hat daher bei kürzerer Kettenlänge einen geringeren Seitengruppenanteil als seine Ausgangssubstanz. Seine Kristallite können deshalb länger werden, und sein Ordnungsgrad und sein Schmelzpunkt liegt demgemäß höher, trotzdem die Kette durch den Abbau kürzer wurde.

3. Gedehnte Makromoleküle

Der Ordnungsgrad des Polyäthylens wird vor allem durch die Seitengruppen bestimmt, da 75 % des amorphen Anteils von ihnen verursacht wird. Nur der geringe Verschlaufungsanteil ist daher dehnungsempfindlich und dementsprechend der Einfluß der Dehnung sehr gering, wie die Ergebnisse im Teil III (3) zeigten.

4. Durch Fällen kristallisierte Makromoleküle

Die bisher diskutierten Ergebnisse waren an kristallinen Proben erhalten worden, welche aus lösungsmittelfreier Schmelze entstanden. In der Schmelze sind die Moleküle ineinander verschlungen und haben als Ganzes nur eine geringe Beweglichkeit, da sie sich in dem Zustand einer Flüssigkeit mit fixierter Struktur befinden; bei Abkühlung kristallisieren sie nach Gunst der vorgegebenen Lagen. In Lösung sind die Polymermoleküle nicht so eng gepackt und beweglicher. Sie sollten sich leichter bei einer Ausfällungskristallisation in das Kristallitgitter einordnen können und der Ordnungsgrad des lösungsgefällten Polyäthylens daher größer sein.

Es wurde ein bereits fraktioniertes Polyäthylen 19000 zu einer 1% Lösung in einem Toluol-Propanolgemisch gelöst, sodann, wie im Teil I (1) beschrieben, durch langsames Abkühlen vorsichtig wieder ausgefällt. Um letzte Lösungsmittelspuren zu beseitigen, wurde es mehrere Tage sorgfältig im Vakuum getrocknet. Da das gefällte Polyäthylen als äußerst feines Pulver anfällt, konnte zum Zwecke der Aufnahme von Volumenschmelzkurven nicht Quecksilber als Dilatometerflüssigkeit, wie bei kompakten Stücken üblich, benutzt werden. Es wurde daher als eine die Pulverteilchen gut benetzende, aber nichtlösende Dilatometerflüssigkeit Glykol gewählt.

Abb. 7 zeigt die durch die Auswertung der V-T-Kurve erhaltene Temperaturabhängigkeit des amorphen Anteils sowohl vom umgefällten als auch vom schmelzkristallisierten Polyäthylen 19000. Das lösungskristallisierte Polyäthylen zeigt einen nur wenig erhöhten Ordnungsgrad gegenüber dem aus der Schmelze erstarrten. Beim Polyäthylen bestimmt eben die Störwirkung der Seitengruppen den Ordnungsgrad des Moleküls, so daß die bessere Beweglichkeit in der Lösung nicht zur Auswirkung kommt. Vielleicht auch wirkt die stärkere Schlängelung eines gelösten Makromoleküls einer besseren Kristallisation beim Ausfällen entgegen. Die Herabsetzung des Schmelzpunktes wird durch das Glykol verursacht, worauf in Teil V näher eingegangen wird.

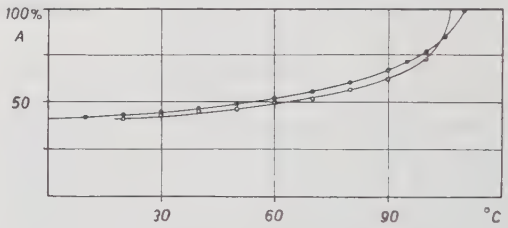

Abb. 7. A-T-Schmelzkurve vom Polyäthylen $M = 19000$
..... aus der Schmelze
oooooo 4° aus der Lösung kristallisiert

VII. Die Einfriertemperatur

1. Polyäthylen

Die Einfriertemperatur von amorph erstarrten Polymeren bestimmt man sehr leicht aus Volumen-Temperaturkurven, die über das Einfriergebiet hinweg aufgenommen werden, als Schnittpunkt der beiden Volumengeraden des festen und fixiertflüssigen Zustandes. Bei Polyäthylen, welches nicht amorph zu erhalten ist, läßt sich dieses Verfahren nicht anwenden. Wohl ist aber eine Abschätzung möglich. Das spe-

zifische Volumen des amorphen Polyäthylens muß nämlich weitaus größer als das des kristallinen sein. Verlängert man daher die den flüssigen Zustand beschreibende Volumengerade unterhalb des Schmelzpunktes zu tieferen Temperaturen und zieht eine Schar von Parallelen zu der Volumengeraden, die vor dem Beginn des Schmelzintervalles das Festkörpervolumen des teilkristallinen Polyäthylens beschreibt, so erhält man eine Reihe von Schnittpunkten als mögliche Einfriertemperaturen, die unterhalb des Schmelzpunktes des Polyäthylens liegen. Die von einigen Autoren als Einfriertemperatur teilkristalliner Polymerer bezeichnete Temperatur des Aufschmelzbeginns wird der beim reinen amorphen Stoff auftretenden Einfriertemperatur auf keinen Fall entsprechen, da das Aufschmelzen das Erreichen einer Grenztorsionsenergie mit bereits bei der Einfriertemperatur angeregten Torsionsschwingungen des amorphen Teiles fordert. Zuverlässige Aussagen über die Zusammenhänge zwischen Aufschmelzbeginn und Einfriertemperatur des rein amorphen Stoffes sind beim Polyäthylen sehr erschwert, da die Ausdehnungskoeffizienten vom flüssigen und festen Zustand sich bei diesem Stoff nur geringfügig unterscheiden. Bei teilkristallinen Polymeren, die diesen Nachteil nicht aufweisen und sich außerdem völlig amorph oder teilkristallin aus der Schmelze erhalten lassen, können die Zusammenhänge besser geklärt werden. Als Beispiele seien Naturkautschuk, Guttapercha und Terylen gewählt.

2. Kautschuk

Eine Kautschukprobe wurde zum Zwecke der Kristallisation um 440 % bei Zimmertemperatur gedehnt und dann gedehnt in flüssige Luft getaucht. Zwei andere Proben wurden jeweils 24 Stunden und eine Woche bei —15° C unter normalem Druck gelagert; wieder zwei weitere, die eine 24 Stunden bei normalem Druck und die andere die gleiche Zeit, bei 120 Atm. Druck gelagert. Es ist interessant, daß alle Verfahren den gleichen Anteil an kristalliner Phase erzeugen, wie die Kurven der Abb. 8 beweisen. Kautschuk ist eben eine Flüssigkeit mit fixierter Struktur, kristallisieren können stets nur die günstig lagefixierten Stellen.

Zwei Bezirke sind an der V-T-Kurve des gedehnt eingefrorenen Kautschuks besonders zu beachten, da sie sehr aufschlußreich

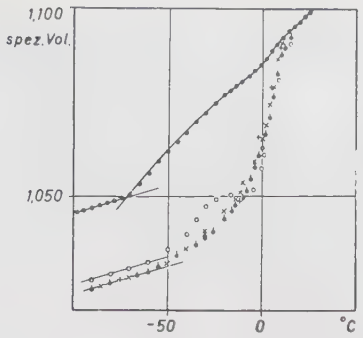

Abb. 8. V-T-Kurven von Naturkautschuk
..... amorph } in flüssiger Luft
ooooo 440 % gedehnt } kristallisiert
××× 24 h
+++ 24 h 120 Atm. } bei −15° C
• • • 1 Woche } kristallisiert

sind: Das ist einmal der Temperaturbereich um —50°, das Einfrierintervall des teilkristallinen Stoffes und weiter der Bereich um —20°. Hier tritt eine Volumenverminderung durch spontane Weiterkristallisation auf. Das liefert zwei Ergebnisse:

1. Die Einfriertemperatur des teilkristallinen Kautschuks liegt höher als die des rein amorphen. Durch die Kristallite werden die amorphen Bereiche physikalisch vernetzt. Wie bei einem chemischen vernetzten Stoff wird daher ihre Einfriertemperatur als Funktion der Maschenweite (21), allerdings in geringem Maße, erhöht.
2. Die beim plötzlichen Abschrecken in flüssiger Luft nicht mehr zur Kristallisation gelangten, aber noch kristallisierfähigen Bezirke beginnen bei einer Temperatur zu kristallisieren, bei welcher das System eine erhöhte innere Beweglichkeit aufweist. Dazu muß die Grenztorsionsenergie überschritten sein, welche wiederum das Aufschmelzen einleitet. Ist deshalb die dem Anteil $A - A_0$ entsprechende Energie erreicht, so hört die Kristallisation wieder auf und die Kurve mündet in die normale Schmelzkurve ein.

3. Guttapercha

Die V-T-Kurven des Guttapercha sind in Abb. 9 aufgezeichnet. Infolge der großen Kristallisationstendenz dieses Stoffes tritt 30° oberhalb der Einfriertemperatur des amorphen Stoffes, also bei —30°, bei der abgeschreckten Probe wiederum spontane Kristallisation auf, die zum gleichen Ausmaß an Kristallinität führt wie der Prozeß

des langsamen Temperns. Die Volumenkurven fallen daher im mittleren Teil wieder zusammen. Es gilt dafür das beim Kautschuk Gesagte. Kühlt man geschmolzenes Guttapercha ab, so kann man eine Unterkühlung von etwa 20° erreichen; die Volumenpunkte sind ebenfalls in Abb. 9 aufgezeichnet. Dann tritt spontane Kristallisation auf den durch die fixierte Struktur vorgegebenen Grad an Kristallinität ein. Die Einfriertemperaturen von amorphem und teilkristallinem Polymeren unterscheiden sich bei dieser Probe nicht wesentlich. Das läßt auf geringen Anteil an kristalliner Phase und damit sehr großer Maschenweite der durch die Kristallite physikalisch vernetzten amorphen Bereiche schließen.

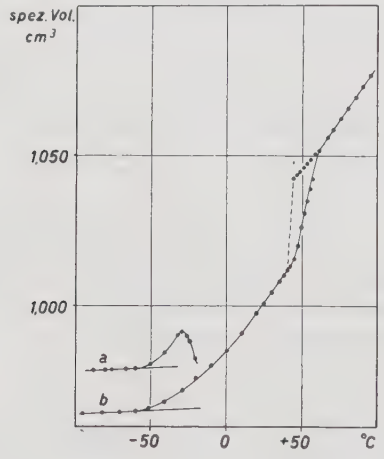

Abb. 9. V-T-Kurven von Guttapercha
a) amorph b) kristallin

4. Terylen

Terylen ähnelt in seinen V-T-Kurven in Abb. 10 am meisten dem Guttapercha. Der aus dem geschmolzenen Zustand heraus plötzlich abgeschreckte Stoff beginnt in der Nähe von 90° C bei der Wiedererwärmung zu kristallisieren. Weil hierzu eine erhöhte Beweglichkeit der Kettenglieder erforderlich ist, muß die Einfriertemperatur bereits überschritten sein, wie es bei Guttapercha der Fall war. Die Abb. 10 zeigt ebenfalls, daß man den Beginn des Schmelzintervalles durch Anlegen einer Grenztangente niemals festlegen kann; das auf der Kurve stark bemerkbare Einsetzen des Schmelzens bei etwa 220° wäre als Einfriertemperatur völlig falsch gewählt. Nach der Temperatur des Einsetzens spontaner Kristallisation der abgeschreckten Probe in Analogie zum Kautschuk und Guttapercha zu urteilen, könnte sie um 60—70° C herum liegend angenommen werden.

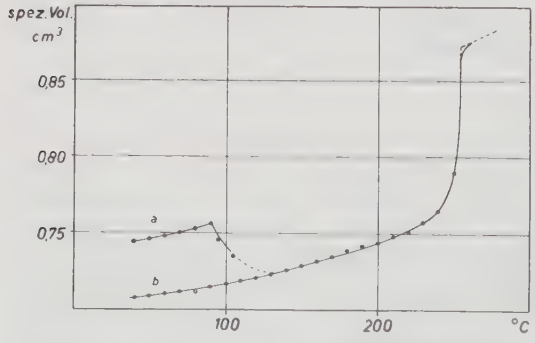

Abb. 10. V-T-Kurven von Polyäthylenterephthalat (Terylen)
a) amorph b) kristallin

Diese Versuche werden aber nur als Vorversuche gewertet, weitere Messungen an Kautschuk, Guttapercha und Terylen sind bereits im Gange.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe. Die Arbeit wurde außerdem durch ERP-Mittel gefördert. Herrn Prof. Dr. H. Hopff danken wir für die Präparate aus der BASF Ludwigshafen und Herrn D. Ziegler für seine Hilfe bei der Ausführung der Messungen.

Zusammenfassung

1. Es wird an Hand eines Schemas gezeigt, wann in einer polymerhomologen Reihe einerseits normale Kristalle und andererseits Fransenkristalle auftreten.

2. Aus den Volumen-Temperaturkurven von n-Paraffinen und Polyäthylenen werden die Schmelzkurven, d. h. die Zunahme des amorphen Anteils mit der Temperatur, berechnet.

3. Die Schmelzkurven weisen ein Schmelzintervall auf, das als eine spezifisch makromolekulare Eigenschaft betrachtet wird. Seine Breite nimmt mit der Kettenlänge zu. Im Gegensatz zu niedrigmolekularen Stoffen ist es von der Polymolekularität unabhängig. Eine mehrfache Fraktionierung einerseits oder eine Beimischung niedrigmolekularer Substanzen andererseits verändert es nicht.

4. Es wird eine thermokinetische Deutung des anisothermen Schmelzens der teilkristallinen Makromoleküle versucht. Sie geht von der Annahme aus, daß die Bewegungen von Kettengliedern der Makromoleküle im geschmolzenen, aber fixiert-flüssigen Zustand sich von denen im festen Zustand durch zusätzliche Torsionsschwingungen unterscheiden. Diese verursachen das Schmelzen; ihre Stärke ist kettenlängenabhängig, weshalb nach einer Temperaturerhöhung das Aufschmelzen zum Stillstand kommt. Es wird eine Differentialgleichung für die Aufschmelzkurven abgeleitet, deren Integration die Gleichung

$$\log (A - A_0) = B - k(F - T) \quad T < (F - 10^0)$$

ergibt. Der Wert von k ist kettenlängenabhängig, sein Grenzwert liegt bei Paraffinen höher als bei Polyäthylenen.

5. Es werden Betrachtungen über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Ordnung der Moleküle angestellt.

6. Die Einfriertemperatur teilkristalliner Stoffe liegt oberhalb der Einfriertemperatur des reinen amorphen Stoffes, was auf eine physikalische Vernetzung durch die Kristallite zurückgeführt wird. Es wird das an Polyäthylen, Kautschuk, Guttapercha und Terylen untersucht.

Literaturverzeichnis

1) Ueberreiter, K., H. J. Orthmann und G. Sorge, Makromol. Chemie **8**, 21 (1952).
2) Ueberreiter, K. und H. J. Orthmann, Kolloid-Z. **126**, 140 (1952).
3) Ueberreiter, K. u. H. J. Orthmann, Kolloid-Z. **128**, 125 (1952).
4) Bunn, W. C. und T. C. Alcock, Trans. Far. Soc. **41**, 317 (1945).
5) Alfrey, T. und H. Mark, J. Phys. Chem. **46**, 112 (1942).
6) Jenckel, E. und H. Wilsing, Z. Elektroch. **53**, 4 (1949).
7) Frith, E. M. und R. F. Tuckett, Trans. Far. Soc. **40**, 251 (1944).
8) Evans, R. D., H. R. Mighton und P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **72**, 2018 (1950).
9) Bunn, C. W., Proc. Roy. Soc. **A 180**, 82 (1942).
10) Treloar, L.R.G., Trans. Far. Soc. **38**, 380 (1942).
11) Richards, R. B., Trans. Far. Soc. **41**, 127 (1945).
12) Flory, P. J., J. Chem. Physics **15**, 397 (1947).
13) Flory, P. J., J. Chem. Physics **17**, 223 (1949).
14) Dole, M., W. P. Hettinger, N. R. Larson und J. A. Wethington, J. Chem. Physics **20**, 281 (1952).
15) Ueberreiter K. und S. Nens, Kolloid-Z. **123**, 92 (1951).
16) Stranski, J. N., Naturwiss. **37**, 289 (1950).
17) Staudinger, H., H. Johner, R. Signer, G. Mie und J. Hengstenberg, Z. Phys. Chemie **126**, 425 (1927).
18) Ueberreiter, K. und G. Kanig, Glas und Vakuum (im Druck).
19) Ueberreiter, K. und E. Otto, Z. Naturforschg. (im Druck).
20) Ueberreiter, K., Ang. Chemie **65**, 121 (1953).
21) Ueberreiter, K. und G. Kanig, J. Chem. Physics **18**, 399 (1950).

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe

Stoffbeanspruchung und innere Dämpfung beim Rückprallversuch

Von E. Schreuer

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Juli 1953)

Der Rückprallversuch, der in der Prüftechnik der Kunststoffe infolge seiner bequemen Durchführbarkeit vielfach Anwendung findet, gilt bekanntlich als ein Test für die innere Dämpfung des Stoffes; er läßt direkt erkennen, welcher Anteil der Deformationsenergie beim Aufprall der Kugel irreversibel in Wärme umgewandelt wird. Nun ist die auf Relaxationsvorgängen beruhende Dämpfung natürlich frequenzabhängig. Faßt man den Stoßvorgang als gedämpfte Halbschwingung auf, so ist die Frequenz festgelegt durch die Stoßdauer bzw. die Berührungszeit des Stoßpendels. Da diese aber ohne wesentliche Veränderung sonstiger Versuchsparameter nicht geändert werden kann, erfaßt der Rückprallversuch die Dämpfung nur an einem Punkte der Frequenzskala und ist daher zur Charakterisierung der Dämpfung wenig geeignet.

Wesentlich aufschlußreicher ist der Versuch, wenn dabei die Temperatur des Prüflings verändert wird. Da die innere Reibung und mit ihr die Relaxationszeit von der Temperatur sehr stark abhängen, läßt sich das dämpfungsbestimmende Verhältnis von Versuchsdauer und Relaxationszeit in bequem zugänglichen Temperaturgebieten leicht um einige Größenordnungen verschieben. Auf diese Weise gewinnt man eine qualitative Übersicht über die Gesamtdispersion der elastischen Konstanten und den zugehörigen Dämpfungsverlauf, den durch Variation der Frequenz bei fester Temperatur zu erhalten, erheblichen oder gar undurchführbaren technischen Aufwand erfordern würde.

Bei Versuchen solcher Art (1) ergibt sich stets ein Dämpfungsverlauf, der durch das Auftreten eines Maximums über der Temperaturachse auf die Existenz einer diskreten Relaxationszeit schließen läßt oder doch bei einer „spektralen Verschmierung" dieser Größe auf einen ausgesprochenen Schwerpunkt hinweist. Die Formen dieser Kurven sind jedoch in der Mehrzahl unsymmetrisch beschaffen und weichen so von der Erwartung der Relaxationstheorie ab, welche für den einfachen Fall einer diskreten Relaxationszeit und für lineare Kraft-Form-Beziehungen symmetrischen Verlauf der Dämpfungskurven über der Frequenz bzw. der Temperatur fordert. Darüber hinaus ergibt sich, daß solche Unsymmetrie des Dämpfungsverlaufes bei sonst unveränderten Versuchsbedingungen ganz wesentlich durch die Beanspruchungsamplitude, etwa durch Variation der Kugelmasse, beeinflußt werden kann. Die darin zum Ausdruck kommende Amplitudenabhängigkeit der inneren Dämpfung ist der Relaxationstheorie in ihrer einfachsten Form ebenfalls fremd.

Verf. hat nun in einer früheren Arbeit (2) darauf hingewiesen, daß es möglich ist, die Frequenz- und Amplitudenabhängigkeit sowie auch Verlaufsasymmetrien der inneren Dämpfung elementar und in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung zu berechnen. Voraussetzung dafür ist, daß in der Energiebilanz des Vorganges neben der äußeren Deformationsarbeit auch die Änderung der inneren Energie berücksichtigt wird, die bei der Arbeit gegen innere Materialspannungen auftreten muß. Als Erzeuger solch innerer Spannungen läßt sich z. B. die Oberflächenspannung ansehen, die nicht nur an den äußeren Begrenzungen des Materiales wirksam ist, sondern auch im Materialinneren, da jede nicht vollständige oder auch nur inhomogene Raumerfüllung die Existenz innerer Oberflächen fordert. Da diese Oberflächenspannung den gleichen Kräften ihr Dasein verdankt, die auch die Kohäsion und das elastische Verhalten des Stoffes regieren, so ist auch für sie die gleiche Relaxation, die gleiche zeitliche Nachwirkung anzunehmen, welche charakteristisch für alle elastischen Deformationen realer Stoffe ist.

Bei irgendwelchen Deformationen kostet jede Veränderung der Oberflächengröße bei währender Oberflächenspannung positiven oder negativen Arbeitsaufwand; dieser kommt zunächst nicht in der äußeren Arbeitsbilanz zum Vorschein, sondern hat sein Äquivalent in einer inneren Energieänderung, in einer latenten Wärme. Wird nun bei periodischen Prozessen durch eine Relaxation der Oberflächenspannung das Pendelspiel zwischen potentieller Energie und latenter Wärme gestört, so verbleiben gewisse Wärmemengen irreversibel im Material und die entsprechende Änderung der potentiellen Energie wirkt im Sinne einer zusätzlichen Dämpfung auf die äußere Energiebilanz zurück. Die innere Dämpfung periodischer Deformationen ist daher durch die alleinige Betrachtung der äußeren Deformationsarbeit nicht zu erfassen; sie ist vielmehr gegeben durch den irreversiblen Anteil der gesamten in Pendelung versetzten Energie.

In Verfolg dieses Gedankens wurde in der genannten Arbeit für die Rückprallddämpfung die Beziehung abgeleitet

$$\frac{\text{Rückprallhöhe}}{\text{Fallhöhe}} = 1 - \frac{\Delta E}{E_{\substack{dyn \\ max}}} \frac{\gamma}{1+\gamma} \qquad [1]$$

Sie ergibt sich als Grenzfall der sonst frequenzabhängigen Dämpfung, wenn die Versuchszeit (Stoßzeit) als sehr klein gegenüber der Relaxationszeit des Elastizitätsmoduls (bzw. auch der Oberflächenspannung) angesehen werden kann. Darin bedeutet ΔE die Dispersionsstufe des Moduls, d. h., die Differenz zwischen dem Maximalwert $E_{\substack{dyn \\ max}}$ dieser Größe, der bei sehr schneller, und dem Minimalwert E_{stat}, der bei sehr langsamer Deformation des Stoffes ermittelt wird. Der Parameter γ ist definiert durch das Verhältnis der im Versuch vorliegenden Deformationsspannung zur inneren Materialvorspannung und somit ein Maß für die Beanspruchungsamplitude des Stoffes. Die Beziehung [1] gilt unter der einschränkenden Bedingung nahezu Hookescher Verformung.

In Abb. 1 ist der Verlauf der Rückprallhöhen nach dieser Beziehung aufgetragen. Es ergibt sich für $\gamma \to 0$ Verschwinden der Dämpfung (Rückprall 100 %), für endliche γ ein Dämpfung, die rasch zunimmt und asymptotisch dem Grenzwert $\frac{\Delta E}{E_{\substack{dyn \\ max}}}$ zustrebt.

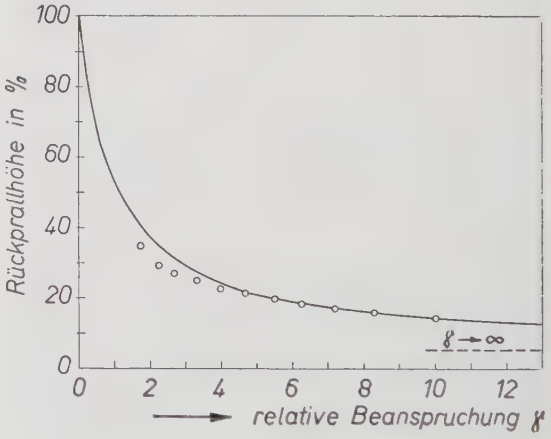

Abb. 1. Berechneter und gemessener Verlauf der Rückprallddämpfung als Funktion der relativen Stoffbeanspruchung. Versuchsbelastung nach Hertz: maximal 150 kp/cm², minimal 25 kp/cm². Stoffdaten: DVM-Weichheit 20; $E_{\substack{dyn \\ max}} = 2550$ kp/cm²; $E_{stat} = 140$ kp/cm²; Rückpralltest (Schobpendel) 14%

Diesen bisher unbeachtet gebliebenen Zusammenhang habe ich experimentell geprüft. Dabei wurde auf technische Gummimischungen zurückgegriffen, für die aus früheren Untersuchungen (3) Werte für die Dispersionsstufe des Elastizitätsmoduls bereits vorlagen. Ihre Stoßzeiten liegen bei

10^{-3} sec und dürfen daher als klein gelten gegenüber den „makroskopisch" zu beobachtenden Relaxationszeiten dieser Stoffe.

Die Anordnung besteht im wesentlichen aus einem Rückschlagpendel mit einem schweren Amboß, auf dem die Materialscheiben von rund 5 mm Stärke durch eine Saugvorrichtung in vertikaler Lage fixiert sind. Eine bifilar aufgehängte Stahlkugel von 80 pd Gewicht und 2,7 cm Durchmesser stößt mit variabler Geschwindigkeit auf die Probe; Pendelauslenkung bei Fall und Rückprall werden an einem Teilkreis mit 144 cm Radius optisch bestimmt. Messungen wurden ausgeführt zwischen rund 2,5 und 230 cm/sec Stoßgeschwindigkeit und ergaben erwartungsgemäß einen Anstieg der Rückprallhöhen mit abnehmender Stoßgeschwindigkeit.

Hier erhebt sich die Frage, in welcher Weise die Stoffbeanspruchung mit der Variablen der Versuchsanordnung, der Stoßgeschwindigkeit V, zusammenhängt. Ohne Zweifel ist beim Kugelstoß die Stoffbeanspruchung nicht gleichmäßig; da der Normaldruck im Zentrum der Berührungsfläche maximal wird, an der Peripherie dagegen verschwindet, muß die spezifische Beanspruchung des Stoffes im ganzen von der Deformation betroffenen Raum zwischen diesen Grenzwerten verteilt liegen. Es wird für unsere Zwecke jedoch ausreichen, wenn ein Mittelwert der Druckspannung über die gesamte Berührungsfläche ermittelt werden kann, und diesen Mittelwert liefert uns die Hertzsche Theorie des Kugelstoßes. Nach ihr ist die Berührungskraft im Augenblick der größten Eindringtiefe der Kugel $\sim V^{6/5}$; die Eindringtiefe selbst wird $\sim V^{4/5}$. Damit wird die auf die gesamte Eindrucksfläche bezogene Kraft, d. h. ein brauchbarer Mittelwert der spez. Stoffbeanspruchung, proportional $V^{2/5}$.

Trägt man daher die für verschiedene Stoßgeschwindigkeiten ermittelten relativen Rückprallhöhen als Funktion von $V^{2/5}$ auf, so sollte sich ein Verlauf gemäß Abb. 1 ergeben, der sich durch zweckmäßige Wahl des Proportionalitätsfaktors mit jenem zur Deckung bringen lassen sollte. Eine solche Zuordnung ist in Abb. 1 für eine relativ harte Mischung mit der Dispersionsstufe $\Delta E = 0{,}944\, E_{dyn}$ durchgeführt. Der Verlauf entspricht in seinem rechten Teil völlig der theoretischen Erwartung. Daß die Rückprallhöhen mit abnehmender Stoßbeanspruchung den Steilanstieg zu 100 % praktisch nicht mitmachen, ist verständlich, da der dann relativ zunehmende Einfluß äußerer Berührungs- bzw. Reibungsdämpfung in die Rechnung nicht einbezogen ist.

Auch alle übrigen untersuchten Mischungen zeigten den gleichen grundsätzlichen Dämpfungsverlauf. Freilich ist die Koordinierung nicht immer in so befriedigender Weise möglich wie in Abb. 1. Wie Abb. 2 zeigt, verläuft die Kurvenkrümmung an einem sehr weichen Stoff derart, daß eine deckende Zuordnung nicht erreicht werden kann. Es ist jedoch anzunehmen, daß die Abweichung in diesem Falle an der Ungültigkeit der Hertzschen Bedingung liegt, nach der die Eindringtiefe klein gegen Materialdicke und Kugelradius bleiben soll. Mit zunehmender Weichheit muß sich bei der geringen Probendicke die Abweichung in dem Sinne bemerkbar machen, daß die spez. Stoffbeanspruchung und mit ihr die Dämpfung größer ausfallen als berechnet.

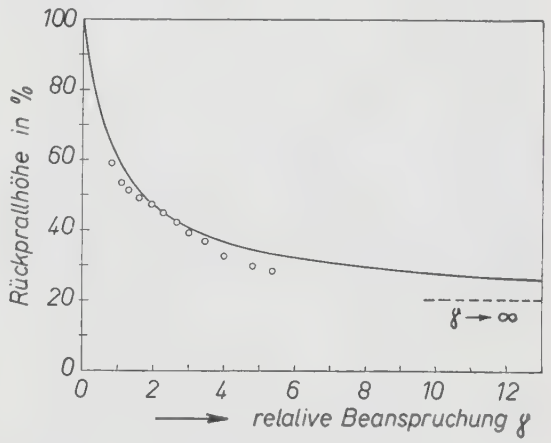

Abb. 2. Versuchsbelastung nach Hertz: maximal 25 kp/cm², minimal 5 kp/cm². Stoffdaten: DVM-Weichheit 47; E_{dyn} $_{max}$ = 227 kp/cm²; $E_{stat.}$ = 48 kp/cm²; Rückprall-test (Schobpendel) 35 %

Es kommt hinzu, daß auch die Meßreihen Unterschiede zeigen, die am gleichen Stoff, jedoch an verschiedenen Stellen der Proben aufgenommen werden. Dies deckt sich natürlich mit der Erfahrung, daß sowohl Weichheit als auch Rückprallelastizität solche ortsabhängige Streuungen zeigen; es ist ein Hinweis mehr, daß Konsistenz und inneres Spannungsfeld des Stoffes als eines mechanisch erzeugten Gemenges merklich inhomogen zu sein pflegen. Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß unter gleichen

Bedingungen wiederholt gemessene Rückprallhöhen davon abhängen, in welchen zeitlichen Abständen die Messung gemacht wird. Ein stehengebliebener Deformations- bzw. Spannungsrest dient als zusätzliche innere Vorspannung für die nächste Deformation und setzt deren Dämpfung herab. Diese Wirkung verschwindet nach genügender Wartezeit.

Die recht befriedigende Übereinstimmung gemessener Rückprallhöhen mit dem für variable γ errechneten Verlauf darf als Beweis für die grundsätzliche Richtigkeit des angenommenen Einflusses innerer Vorspannungen dienen. Lassen sich gemessene und berechnete Rückprallhöhen (abgesehen vom Grenzfall sehr kleiner Beanspruchung) zur Deckung bringen, so eröffnet sich zugleich die Möglichkeit, die sonst grundsätzlich unmeßbare innere Spannung quantitativ zu bestimmen. Da nämlich die Hertzsche Theorie bei Kenntnis der Kugeldaten, der Stoßzeit und des dynamischen Elastizitätsmoduls die mittlere Stoffbeanspruchung für jede Stoßgeschwindigkeit auch absolut angebbar macht, läßt sich mit Hilfe des Koordinationswertes von γ auch die innere Materialspannung berechnen. Ihr statischer Endwert wurde für die untersuchten Gummimischungen durchweg in der Größenordnung 0,5 kp/cm² gefunden.

Zum Schluß sei bemerkt, daß die beim Schobpendel (Kugeldurchmesser 1,5 cm, Pendelmasse 200 g, Fallhöhe 25 cm) verwendete Stoßenergie bei wesentlich kleinerem Kugelradius rund dreimal höher ist als die größte in unserer Anordnung verwendete Energie. Die spez. Stoffbeanspruchung ist demzufolge von einer Größe, bei der weder die Hertzsche Theorie anwendbar bleibt, noch erwartet werden kann, daß der statische Elastizitätsmodul (bzw. die Dispersionsstufe) in der Größe erhalten bleibt, die wir aus der milden Beanspruchung des Weichheitstestes ermitteln konnten. Es ist daher der Rückprallversuch in der bisher üblichen Form ein zuverlässiges Maß weder für relative noch für absolute Dämpfungseigenschaften. Denn er legt aus der dreifachen Mannigfaltigkeit der die Dämpfung bestimmenden Parameter (Frequenz, Amplitude, Dispersion) nur einen einzigen Punkt fest, dessen Koordinaten zudem nur schwer kontrollierbar sind.

Zusammenfassung

Die Abhängigkeit der Rückpralldämpfung von der Amplitude der Stoffbeanspruchung wird bei einigen technischen Gummimischungen experimentell geprüft. Der gefundene Verlauf entspricht befriedigend einer theoretischen Erwartung, nach welcher die relativen Rückprallhöhen mit wachsender Stoffbeanspruchung abnehmen und einem von der Dispersionsstufe des Elastizitätsmoduls abhängigen Grenzwert zustreben sollten.

Literatur

1) Vgl. z. B. Stöcklin, P., Kautschuk **18**, 151 (1942) und **19**, 3 (1943), sowie E. Jenckel und E. Klein, Z. Naturforschg. **7a**, 619 (1952).
2) Schreuer, E., Z. Naturforschg. **8a**, 322 (1953).
3) Schreuer, E., Kolloid-Z. **129**, 123 (1952).

Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, and Worcester Polytechnic Institute, Worcester Massachusetts, and Midwest Rubber Reclaiming Company, East St. Louis, Illinois

Urinary Calculi*)

By Ernst A. Hauser and D. S. le Beau

With 15 figures

(Eingegangen am 20. Mai 1953)

A. von Heyde demonstrated already in 1694 a residual "framework" on dissolving out crystalloids from urinary calculi. One hundred seventy years later Meckel von Hemsbach's book on "Mikrogeologie" was published by Th. Billroth a few years after the author's death. In this book appears the following statement: "Two basic factors underlie the formation of every true gall or urinary stone; first, the presence of an organic substance, mucus, in which there may be a deposit of salts; second, a suitable urinary or gall fluid to serve as the mother-liquor for these sediments. The decomposable organic substance, mucus is unquestionably necessary, because urinary salts and gall substances, of themselves, can yield only crystalline, pul-

*) Presented at the 27th National Colloid Symposium, Iowa State College, Ames, Iowa, June 25—27, 1953.

verulent, or granular precipitates, and never large pieces. Those are formed only when an organic binder is carried down too" (10, 14, 15).

Six years after the publication of Meckel von Hemsbach's book Thomas Graham coined the term "colloid". In his basic publication he stated that "the comparatively 'fixed' class, as regards diffusion, is represented by a different order of chemical substances, marked out by the absence of the power to cristallize, which are slow in the extreme." In his publication he referred specifically to albumin, gelatin, and vegetable and animal extractive matters (8).

Eighteen years after Graham had published his first paper on colloid chemistry, the British physician William Miller Ord published a book "On the Influence of Colloids upon Crystalline Form and Cohesion" (12). Therein is found the following important statement: "The idea of a combination between the colloid and the crystalloid as constituting an essential part of the whole phenomenon is insisted on by Mr. Rainey and Prof. Harting. If by this is meant chemical combination, the idea does not seem to me well founded. The observation of Prof. Harting that albumin undergoes a chemical change where the spheres are formed, an observation which agrees with what occurs in urinary calculi, does indeed go to show that a chemical interaction goes on between the two substances..." Ord was unquestionably the first to offer factual proof of the important role that hydrophilic colloids formed in the body play in the prevention of urinary calculi.

H. Schade (15) assumed that the stratification found in urinary calculi is due to a temporary interruption of the process of formation. He even expresses the opinion that, in addition, an intermediary colloidal form of water, which has its shaping influence, aids in stratification.

In one of his last contributions to science L. Lichtwitz offered ample proof of the importance of hydrophilic colloids in increasing the solubility of crystalloids, when he discussed the formation of concretions (11). However, he did not offer any explanation of what might actually be the cause of the formation of calculi.

In volume VII of "Special pathology and therapy of internal deseases" (translated), C. Posner discusses in detail urinary calculi, and frequently refers to their colloidal structure. He is the first to illustrate his statements with ultramicroscopic photographs. He did however offer no explanation for the actual cause of kidney stone formation (13).

Although the dissolution of urinary calculi revealed that their organic components are of colloidal nature (16), seemingly no further systematic research had been carried out at that time to evaluate the colloidal properties or their implications.

With the exception of a few more recent contributions (3, 4, 5, 6, 7, 9) the literature pertaining to the colloid science of urinary calculi offers no truly satisfactory explanation for the actual cause of this disease or how it could be avoided. We therefore feel that a discussion of the facts involved would be of advantage. Since colloid science seems to offer a satisfactory explanation, we shall try to draw attention to the most important phenomena involved and to their implications.

Surface Tension

Urine must be classified as a highly saturated solution carrying electrolytes as well as nonelectrolytes in a much higher concentration than their solubility in pure water would indicate. Its most important organic constituents are urea, uric acid, and its salts which are formed by the oxidation of purines.

The technique used to determine the surface tension of urine samples is known as the "pendent drop" method (1). Although reference to it has already been made in studying the surface tension of urine samples (4), it was considered advisable to carry out more systematic research. To eliminate all impurities, the various urine samples were first subjected to careful centrifuging.

The surface tension determinations of the urine of three healthy white males, determined at body temperature, gave the following results: 55.4, 55.8, and 56.0 dynes/cm. In contrast thereto it was found that the surface tension of the urine of white men suffering from kidney stones amounted to: 63.8, 64.4 and 65.0 dynes/cm. These data are offered here only as examples to show that there exists a noticeable difference between the surface tension of the

urine of healthy males and that of males suffering from kidney stones.*)

The results obtained from the urine of white females were as follows: 58.3, 59.1 and 60.2 dynes/cm. In contrast thereto, it was found that females who had kidney troubles gave urine with the following surface tensions: 60.8, 61.0 and 61.5 dynes/cm.

The urine of healthy Negro females showed the following results: 51.3, 52.0 and 52.2 dynes/cm. The surface tension measurements of the urine of three Negro females who had been found to be affected with kidney stones revealed the following figures: 53.2, 53.9 and 54.2 dynes/cm.

The specimens taken from white women between their second and seventh months of pregnancy showed a pronounced drop in surface tension, as exemplified by the following figures: 55.0, 55.5 and 55.9 dynes/cm. The surface tension measurements of the urine of healthy Negro females five months pregnant showed a drop to 42.0, 42.6 and 43.0 dynes/cm., respectively.

Examinations of the urine specimens of Negro males failed to reveal any who were suffering from the formation of urinary calculi; thus no comparative surface-tension data are available for Negro males.

Electrophoretic Investigations

All electrophoretic studies which were carried out with noncentrifuged urine showed that all the specimens taken from individuals with very little or no tendency to the formation of urinary stones, as is the case with Negroes, exhibited practically no electrophoretic movement. In direct contrast thereto, urine samples from patients who already were suffering from kidney stones clearly indicated electrophoretic movement of the visible particles to the positive pole. From the point of view of colloid science these results show that the presence of a protective colloid is most important. Only the protective colloid will prevent, or at least retard, the formation of large coherent crystalline structures.

*) We have made no observations pertaining to more pronounced effects in periods of increased stone formation. There are different types of stones, oxylates and urine acid stones. However, as far as the treatment is concerned, it works as well for both.

We have not undertaken any studies pertaining to changes of urinary surface tensions during a day. As a matter of fact I doubt if anyone has so far carried out such research, but I believe that this would be something very much worth while looking into.

Ultramicroscopic Investigations

In 1934 one of us (E. A. H.) drew attention to a new type of ultramicroscope known as the "Ultropak" and discussed the important role this instrument was bound to play in fields like medicine and biology (2). This instrument has now been very successfully applied in the study of various types of urine (4, 5).

The most satisfactory method of evaluating urine specimens is to deposit a few drops of the urine on an absolutely clean slide, spreading the drop to as thin a layer as possible, and then to subject the slide to very careful drying at a temperature below 100° C.

Figure 1 is a photoultramicrograph of urine obtained from a healthy patient.

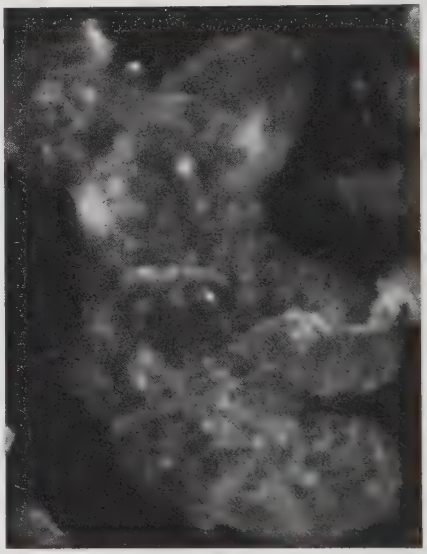

Figure 1. Deposit in the urine of a healthy white male

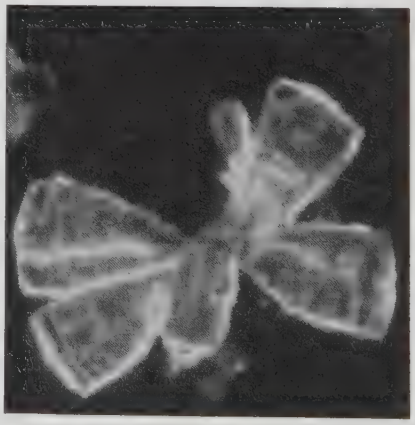

Figure 2. Calculous formation by crystallization of electrolyte-supersaturated urine of patient suffering from urinary calculi

Figure 2 corresponds to a specimen taken from a man who is suffering from renal calculi. Figure 3 shows the urine obtained from a young woman who has already developed an urinary stone. Figure 4 shows a urine sample obtained from a pregnant woman. Figure 5 represents a deposit in the urine of a man susceptible to the formation of urinary calculi. Figure 6 represents the urine of a male who has already developed a few kidney stones. This photograph also clearly shows the presence of foreign matter, particularly bacteria. These pictures offer a clear indication that the urine of

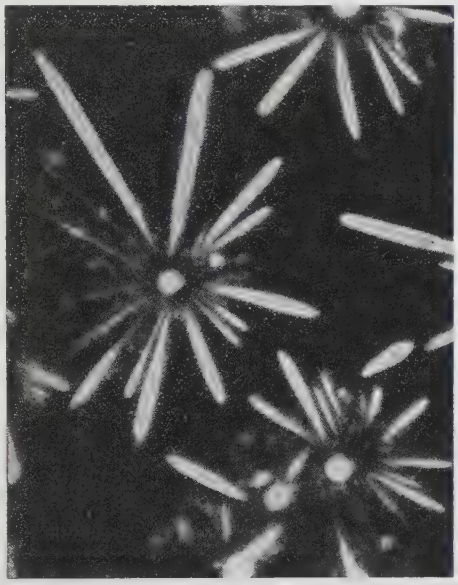

Figure 3. Urine sample of a young woman who has already developed urinary calculi

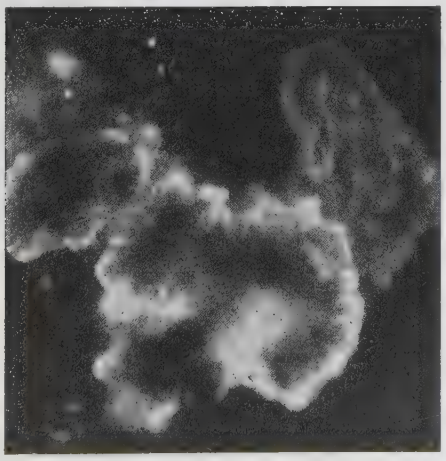

Figure 4. Deposit from the urine of a pregnant woman

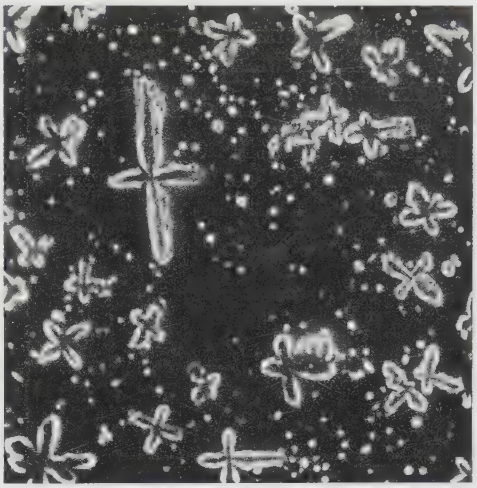

Figure 5. Deposit in the urine of a man susceptible to the formation of urinary calculi

Figure 6. Deposit in the urine of a man who has already developed several kidney stones

healthy persons differs quite drastically from that obtained from individuals suffering from urinary calculi.

A member of our Medical Corps stationed on several islands in the Pacific Ocean during World War II undertook extensive studies on the formation of urinary calculi (3). Upon his return he continued his work in West Florida, which is known as an area of high kidney-stone incidence (4, 5, 6). Based on the results of his work he assumed that the absence of protective colloids in the urine is responsible for stone formation.

He also discovered that hyaluronic acid, a substrate of hyaluronidase, will inhibit

stone formation in the kidneys (3). Hyaluronidase is an enzyme whose molecular weight has been estimated to be between 60,000 and 70,000. Hyaluronic acid is a linear or spiral polymer whose molecular weight has been estimated to lie between 200,000 and 2,000,000. The structure of a hyaluronic-acid monomer is shown schematically in Figure 7.

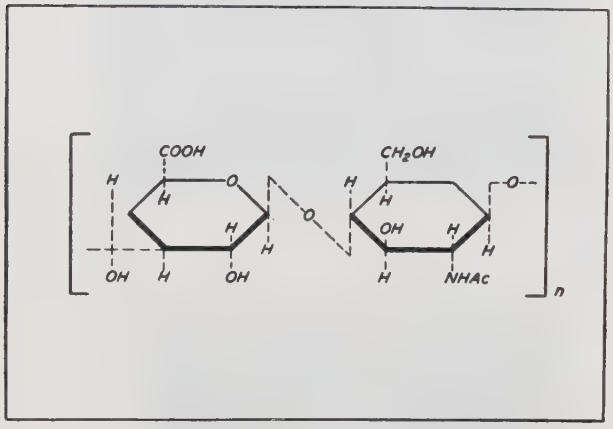

Figure 7. Hyaluronic-acid monomer (schematic)

The injection of hyaluronidase in saline solution into a patient suffering from urinary calculi or a susceptibility thereto will cause the formation of hyaluronic acid in the patient's body. The enzyme hyaluronidase, known under the trade name „Wydase", is injected subcutaneously into the human body. Wydase is supplied by the Wyeth Laboratories in Philadelphia, Pennsylvania. Hyaluronic acid is one of the two substrates of hyaluronidase and is a complex mucopolysaccharide compound of very high molecular weight composed of alternating units of acetyl glucose amine and glucoronic acid. Hyaluronidase is transformed into hyaluronic acid in the body. Before injecting hyaluronidase, it must be dissolved in isotonic sodium chloride solution. A subcutaneous injection of 150 T. R. U. of hyaluronidase is mixed with 1 cc. of isotonic sodium chloride solution. One T. R. U. (turbidity-reducing unit) of hyaluronidase is the amount which will in thirty minutes reduce the turbidity produced by 0,2 mg hyaluronic acid (mixed with acidified serum) to that produced by 0,1 mg under standard conditions. The average patient receives an injection once every 24 to 48 hours, so that an increase in the concentration of protective colloid of the urine is maintained. Patients who had multiple bilateral, rapidly recurring calyceal calculi, multiple bilateral large or staghorn type stone, or multiple large or staghorn type calculi in a solitary kidney were treated with larger doses of hyaluronidase, averaging 300 to 600 T.R.U. every 24 to 48 hours. Figures 8 and 9 show the lack of an appropriate concentration of protective colloid. If the enzyme is injected in quantities which are too small, the concentration of hyaluronic acid which forms is insufficient to cause colloidal protection. The crystallizable matter becomes sensitized and therefore the formation of urinary calculi may even be ac-

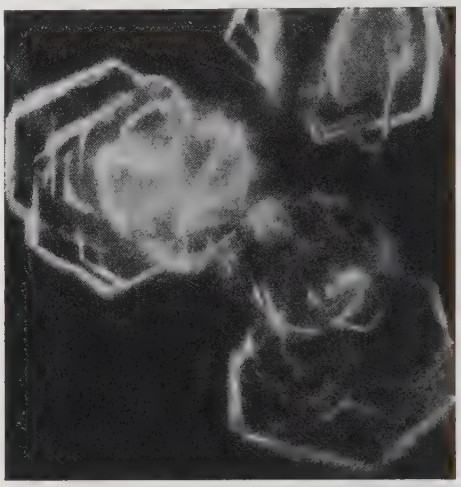

Figure 8. Deposit in the urine of an individual lacking appropriate concentration of protective colloid

Figure 9. Deposit in the urine of a white female susceptible to the formation of urinary calculi

celerated. This is evident by comparing Figure 1 with Figures 10 and 11. Figure 12 shows the result of treatment after the

Figure 10. Deposit in urine lacking colloidal protection

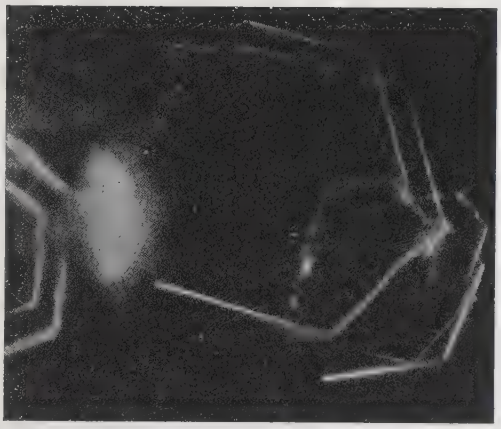

Figure 11. Urine-deposit containing inadequate amount of productive colloid

patient had received one injection per day for three days. Figure 13 shows the deposit obtained from the urine of the female patient of Figure 3 after she had been treated with hyaluronidase. Figure 14 corresponds to the urine shown in Figure 8 after treatment with hyaluronidase. Figure 15 shows the deposit in the urine of a patient when the sample was taken 24 hours and 30 minutes after he had received an injection of appropriate concentration.

The surface tension of pure hyaluronic acid, determined by the pendent drop method, gave the following results, measured at 20°C.: 43.4, 43.5 and 43.6 dynes/cm.

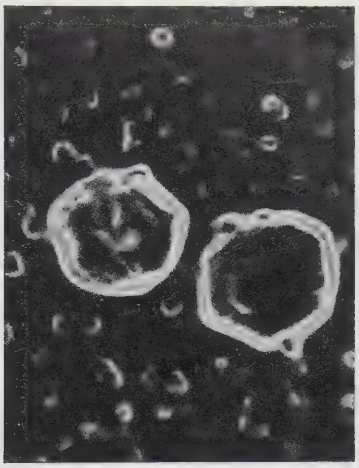

Figure 12. Urine-deposit of patient after treatment with hyaluronidase

Figure 13. Urine-deposit of female after treatment with hyaluronidase

This clearly indicates the high capillary activity of hyaluronic acid.

Conclusions

The few contributions which discuss the colloidal properties of urinary calculi lack the most important information, namely, what actually causes their formation.

On the basis of all results now available, including surface tension determinations, electrophoretic studies and the development of a new ultramicroscopic technique, it becomes possible to offer proof that a lack of the enzyme hyaluronidase is responsible for the formation of urinary calculi.

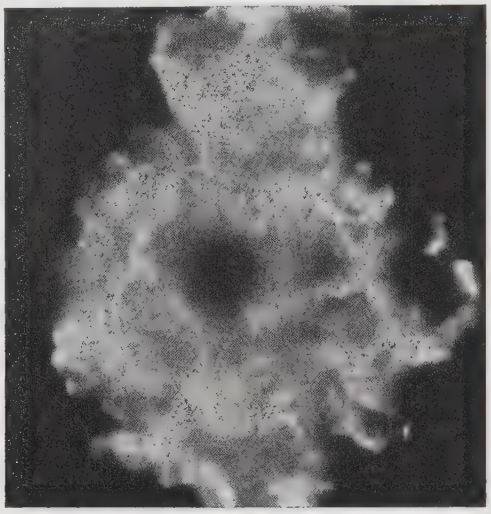

Figure 14. Urine-deposit of patient after injection of hyaluronidase

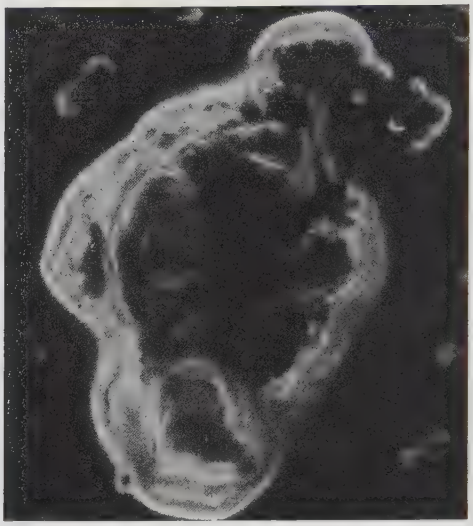

Figure 15. Urine sample taken one day after treatment with hyaluronidase

References

1) Andreas, J. M., Hauser, E. A., and Tucker, W. B., J. Phys. Chem. **42**, 1001 (1938).

2) Bechhold, H., Einführung in die Lehre von den Kolloiden, contribution of Chapter VIII on the optics of colloids by E. A. Hauser, (Dresden and Leipzig 1934).

3) Butt, A. J., J. Florida Med. Assoc. **37**, 711 (1951).

4) Butt, A. J., and Hauser, E. A., Science **115**, 308 (1952); New. Eng. J. Med. **246**, 604 (1952).

5) Butt, A. J., Hauser, E. A. and Seifter, J., J. Am. Med. Assoc. **150**, 1096 (1952); J. Calif. Med. **76**, 123 (1952).

6) Butt, A. J., Hauser, E. A., and Traina, V., La Presse Medicale **60**, 106 (1952).

7) Gilmore, J., and Northrup, E., The Saturday Evening Post **225**, No. 99 (1953).

8) Hauser, E. A., Colloidal Phenomena (New York 1939).

9) Hauser, E. A., and Seifter, J., J. Alexander, Colloid Chemistry, Vol. VIII (in print), (New York 1953).

10) Meckel von Hemsbach, H., Mikrogeologie, (Berlin 1856).

11) Lichtwitz, H., J. Alexander, Colloid Chemistry (New York 1944).

12) Ord, W. M., On the Influence of Colloids upon Crystalline Form and Cohesion, with Observations on the Structure and Modes of Formation of Urinary and Other Calculi (London 1879).

13) Posner, C., Contribution on Die Nierensteine on page 357 of Volume VII Erkrankungen des Harn- und Geschlechtsapparates of Spezielle Pathologie und Therapie innerer Krankheiten (Berlin 1920).

14) Rainey, G., J. Microsc. Sci. **6**, 41 (1858).

15) Schade, H., J. Alexander Colloid Chemistry, Vol. II, p. 803 (York New 1928).

16) Scherer, P. C., Claffey, L. W. and Keyser, L. B., Bull. Virginia Poly. Inst. **38**, 1 (1945).

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Basel

Spontane Aufteilung von Flüssigkeitszylindern in kleine Kugeln

Von Werner Kuhn, Basel

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Juni 1953)

1. Problemstellung

Es ist bekannt, daß sich kleine Teilchen, z. B. Flüssigkeitströpfchen, welche miteinander zur Berührung gebracht werden, unter Bildung größerer Teilchen miteinander vereinigen. Ebenso ist es verständlich, daß sich ein langgestrecktes Teilchen zu einer Kugel zusammenzieht, indem die Größe der Grenzfläche durch diesen Vorgang vermindert wird.

Es ist im Gegensatz hierzu nicht ohne weiteres einleuchtend, daß sich an einem langgestreckten, z. B. zylindrischen Teilchen von selbst Einschnürungen bilden sollen und daß daran anschließend von selbst ein Zerfall des zylindrischen Teilchens in eine Vielzahl kleiner Kugeln eintreten soll.

In Wirklichkeit wird das eben angedeutete Verhalten praktisch beobachtet. So hat z. B. G. J. Taylor (1) festgestellt, daß ein in einer viskosen Flüssigkeit suspendierter Tropfen einer zweiten Flüssigkeit zu einem langen Faden ausgezogen wird, wenn ein Strömungsgefälle in dem Medium aufrecht erhalten wird, und daß sich der so entstandene Flüssigkeitsfaden, sobald das Strömungsgefälle aufhört, in eine eine Perlenkette bildende Reihe einzelner Kügelchen aufteilt (Abb. 1).

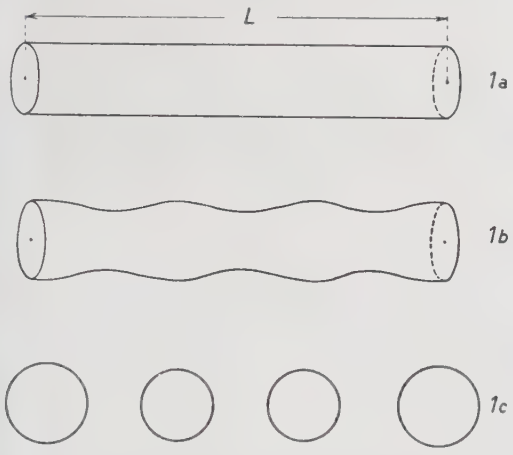

Abb. 1. Spontaner Zerfall von Flüssigkeitszylinder in eine Vielzahl kleiner Kugeln
a) gerader Kreiszylinder,
b) am geraden Kreiszylinder bilden sich spontane Einsohnürungen,
c) die Einschnürungen vervollständigen sich, so daß der Zylinder in eine Mehrzahl von Kugeln zerfällt.

Es läßt sich leicht zeigen, daß diese Erscheinung, also der in einem ruhenden Medium erfolgende selbsttätige Zerfall eines langgestreckten Teilchens in eine Vielzahl kurzer, z. B. kugelförmiger Teilchen, thermodynamisch möglich ist. Es zeigt sich, was etwas weniger selbstverständlich ist und den eigentlichen Gegenstand dieser Arbeit bildet, weiter, daß auch die Bildung von Einschnürungen als Voraussetzung für den Zerfall an einem z. B. zylindrischen Teilchen tatsächlich und genügend rasch eintreten kann und muß, um die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges zu erklären.

2. *Änderung der Gesamtoberfläche bei Aufteilung eines Zylinders in eine Mehrzahl von Kugeln*

Eine einfache Betrachtung, welche nicht den Anspruch erhebt, neu zu sein, zeigt, daß bei der Aufteilung eines Zylinders in eine Mehrzahl von Kugeln eine Verminderung der Gesamtoberfläche erfolgen kann: Es ist das Volumen V_0 eines Kreiszylinders, welcher die Länge L und einen Radius r_0 besitzt, gleich

$$V_0 = r_0^2 \pi L \qquad [1]$$

und dessen Oberfläche (die beiden Endflächen nicht miteingerechnet) gleich

$$F_0 = 2 \pi r_0 L \qquad [2]$$

Teilen wir das Volumen V_0 in n unter sich gleiche Kugeln je vom Radius r auf, so wird

$$n \frac{4\pi}{3} r^3 = r_0^2 \pi L; \qquad r = \left(\frac{3}{4} \frac{r_0^2 L}{n}\right)^{1/3}$$

und die Grenzfläche anstatt [2] gleich

$$F = 4\pi n r^2 = 4\pi n \left(\frac{3}{4} \frac{r_0^2 L}{n}\right)^{2/3} \qquad [3]$$

Die Bedingung dafür, daß $F \leq F_0$ sei, lautet dann

$$4\pi n \left(\frac{3}{4} \frac{r_0^2 L}{n}\right)^{2/3} \leq 2 \pi r_0 L; \qquad n^{1/3} \leq \frac{2 r_0 L^{1/3}}{4 \left(\frac{3}{4}\right)^{2/3} r_0^{1/3}}$$

oder

$$n \leq \frac{2}{9} \frac{L}{r_0} \qquad [4]$$

Auf Grund von Gl. [4] stellen wir fest, daß eine Verminderung der Gesamtoberfläche dann eintritt, wenn wir den Zylinder, welcher die (sehr große) Länge L besitzt, in Abschnitte, deren Anzahl höchstens gleich $\frac{2}{9} \frac{L}{r_0}$ ist, einteilen, mit anderen Worten, in Abschnitte, deren Länge

$$\lambda = \geq \frac{9}{2} r_0 \qquad [4a]$$

ist, und wenn wir die so gewonnenen Zylinderabschnitte in Kugeln (von denen jede das Volumen $\frac{V_0}{n} \geq \frac{9}{2} r_0^3 \pi$ besitzt) umwandeln.

Wir haben in der vorstehenden Betrachtung die Endflächen des Zylinders (je von der Größe $r_0^2 \pi$) vernachlässigt. Es wäre nicht schwer, sie mitzuberücksichtigen. Wenn man die Endflächen berücksichtigen will, wäre es naheliegend, anstatt eines Kreiszylinders ein Rotationsellipsoid in Kugeln zu zerlegen. Durch eine zur eben durchgeführten Überlegung ganz analoge Betrachtung erhält man so z. B. die Aussage, daß die Zerlegung eines länglichen Rotationsellipsoids, dessen große Achse gleich a_I und dessen kleinere Achse gleich a_{II} ist, in zwei gleich große Kugeln, deren Rauminhalt zusammen gleich dem Rauminhalt des vorgelegten Rotationsellipsoids ist,

dann zu einer Verminderung der Gesamtoberfläche führt, wenn a_I/a_{II} größer oder gleich 3,9 ist.

Es ist in diesem Zusammenhang interessant, daß (nach H. Taylor) bei gleicher Viskosität von suspendierten Tropfen und Einbettungsmedium bei Aufrechterhaltung eines konstanten Strömungsgefälles im Einbettungsmedium die einzelnen suspendierten Tropfen dann zerrissen werden, wenn das den Tropfen durch das Strömungsgefälle aufgeprägte Achsenverhältnis gleich 3,5 — 4 geworden ist (1).

3. Änderung der Größe der Grenzfläche bei schwacher lokaler Einschnürung eines Kreiszylinders

Die Feststellung, daß die Aufteilung eines Zylinders in eine Reihe von Kugeln eine Verminderung der Gesamtoberfläche zur Folge hat, sofern die Anzahl der Kugeln, in die der Zylinder aufgeteilt wird, unterhalb der durch [4] angegebenen Grenze bleibt, läßt die Frage offen, ob eine zunächst kleine Einschnürung des Zylinders an einer gegebenen Stelle, verbunden mit einer Ausbauchung an einer anderen Stelle, als Einleitung des Vorganges der Aufteilung des Zylinders ein Vorgang ist, welcher von selber verlaufen kann, oder aber ein Vorgang, durch welchen intermediär die Grenzfläche vergrößert wird und welcher somit nur bei entsprechender Zufuhr von freier Energie von außen eintreten kann. Die folgende Überlegung wird zeigen, daß eine Einschnürung tatsächlich von selber, ohne daß eine Anregungsenergie notwendig ist, eintreten kann, wenn die ins Auge gefaßte Einschnürung genügend breit ist, nicht aber, wenn die Einschnürung schmal ist.

Um eine solche Überlegung durchzuführen, machen wir die Zylinderachse zur x-Achse eines Koordinatensystems. Der Zylindermittelpunkt wird in den Nullpunkt gelegt, so daß der Zylinder von $x = -\frac{L}{2}$ bis $x = +\frac{L}{2}$ reicht. Die Oberfläche des Zylinders ist dann, die Endflächen bei $x = +\frac{L}{2}$ und $x = -\frac{L}{2}$ nicht mitgerechnet, durch Gl. [2], das Volumen durch Gl. [1] gegeben.

Wir wollen nun annehmen, daß in der Umgebung der Stelle $x = o$ eine schwache Einschnürung des Zylinders, also eine Verringerung des Zylinderradius vorgenommen werde. Die Verringerung des Radius soll durch eine Gauss-Verteilung beschrieben werden, so daß das Maximum der Einschnürung bei $x = o$ liegt und dort den Betrag a_1 hat, während die Breite der Einschnürung durch den „Breiten-Parameter" b_1 beschrieben wird. (Abb. 2). Wenn das Volumen des Zylinders konstant bleiben

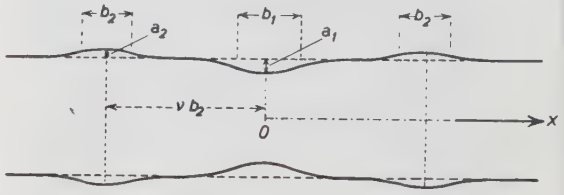

Abb. 2. Einer Einschnürung der Breite b_1 und Tiefe a_1 bei $x = 0$ stehen Ausbauchungen der Breite b_2 und der Tiefe a_2 mit Zentrum bei $x = \nu b_2$ bzw. $x = -\nu b_2$ gegenüber

soll, so muß mit der bei $x = o$ erfolgenden Einschnürung eine Ausbauchung des Zylinders an anderer Stelle verbunden sein. Wir wollen annehmen, daß der Einschnürung zwei Ausbauchungen gegenüberstehen, wobei auch die Ausbauchungen je die Form einer Gauss-Verteilung besitzen. Die Höhe der Ausbauchungen sei je gleich a_2 und deren Breiten-Parameter gleich b_2; das Zentrum der Ausbauchungen, d. h. die Stelle, an welcher die maximale Ausbauchung erreicht wird, liege an den Punkten $x = +\nu b_2$ bzw. $x = -\nu b_2$, wobei wir uns vorbehalten, b_2 wesentlich größer als b_1 zu wählen und für ν eine relativ große Zahl zu setzen.

Der Radius r des Zylinders wird gemäß diesen Festsetzungen eine Funktion von x, nämlich im Gebiete $o < x < \frac{L}{2}$ gleich

$$r = r_o - a_1 e^{-\frac{x^2}{b_1^2}} + a_2 e^{-\left(\frac{x-\nu b_2}{b_2}\right)^2} \qquad [5]$$

Eine analoge Beziehung, in welcher $(x - \nu b_2)$ durch $(x + \nu b_2)$ zu ersetzen wäre, gilt für das Gebiet $-\frac{L}{2} < x < o$.

Es wird sich zeigen, daß die Annahmen über die genaue Form der Einschnürung und der Ausbauchung für das Ergebnis der Überlegung gleichgültig sind, so daß wir die Betrachtung unter Zugrundelegung des Ansatzes [5] durchführen, obwohl wir uns klar darüber sind, daß der Ansatz, insbesondere für die Ausbauchungen, verbessert werden könnte.

Das Volumen des Zylinders wird dann unter Berücksichtigung der Einschnürun-

gen und Ausbauchungen, sowie unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Einschnürungen und Ausbauchungen symmetrisch zu $x = o$ sind, gleich

$$V = 2 \int_0^{\frac{L}{2}} r^2 \pi \, d\, r \qquad [6]$$

und die Oberfläche gleich

$$F = 2 \int_0^{\frac{L}{2}} 2 \pi r \sqrt{dx^2 + \left(\frac{dr}{dx}\right)^2 dx^2} = 2 \int_0^{\frac{L}{2}} 2 \pi r \sqrt{1 + \left(\frac{dr}{dx}\right)^2} dx \qquad [7]$$

Indem wir [5] in [6] einsetzen und verlangen, daß das Volumen des Zylinders durch Einschnürungen und Ausbauchungen zusammen nicht geändert wird, indem wir also V gemäß [6] mit V_0 gemäß [1] gleichsetzen, erhalten wir

$$r_o^2 \pi L = 2 \pi \int_0^{\frac{L}{2}} \left[r_o - a_1 e^{-\frac{x^2}{b_1^2}} + a_2 e^{-\left(\frac{x - v b_2}{b_2}\right)^2} \right]^2 dx$$

und hieraus für die rechte Seite dieses Ausdrucks:

$$2 \pi \int_0^{\frac{L}{2}} \left\{ -2 r_o a_1 e^{-\frac{x^2}{b_1^2}} + 2 r_o a_2 e^{-\left(\frac{x - v b_2}{b_2}\right)^2} - 2 a_1 a_2 e^{-\frac{x^2}{b_1^2}} e^{-\left(\frac{x - v b_2}{b_2}\right)^2} + a_1^2 e^{-\frac{2x^2}{b_1^2}} + a_2^2 e^{-2\left(\frac{x - v b_2}{b_2}\right)^2} + r_o^2 \right\} dx \qquad [8]$$

Um diese Beziehung auszuwerten, nehmen wir an, daß $\frac{L}{2}$ groß gegenüber b_1 und auch groß gegenüber b_2, sowie groß gegenüber $v b_2$ sei, was inhaltlich nichts anderes bedeutet, als daß die Länge L des Zylinders groß, die Einschnürung und Ausbauchungen dagegen so schmal sein sollen, daß sich die Einschnürung und die Ausbauchungen an den Enden des Zylinders nicht mehr bemerkbar machen.

Außerdem nehmen wir an, daß $v b_2$ groß gegenüber b_1 sei, was inhaltlich darauf hinausläuft, daß der Ort, an welchem das Zentrum der Ausbauchung liegt, vom Zentrum der Einschnürung so weit entfernt liegt, und daß die Breiten b_1 und b_2 so beschaffen sind, daß an Stellen, an welchen die Einschnürung merklich ist, keine Ausbauchung und an Stellen, an denen die Ausbauchung merklich ist, keine Einschnürung mehr vorliegt. Wenn wir diese letztere Annahme machen, verschwindet der Beitrag des mit $a_1 a_2$ proportionalen (mittleren) Summanden bei der Integration von [8]. Andernfalls, d. h. wenn wir letztere Annahme fallen lassen, liefert der mit $a_1 a_2$ multiplizierte Summand in [8] einen Beitrag, dessen Größe für das grundsätzlich zu erzielende Ergebnis ohne Bedeutung ist.

Mit den hinsichtlich $\frac{L}{2}$ und $v b_2$ gemachten Festsetzungen erhalten wir auf Grund von [8], also auf Grund der Forderung der Volumenkonstanz bei der Einschnürung und gleichzeitigen Ausbauchung des Zylinders, die Beziehung

$$-r_o a_1 b_1 + 2 r_o a_2 b_2 + \frac{a_1^2 b_1}{2\sqrt{2}} + \frac{a_2^2 b_2}{\sqrt{2}} = 0 \qquad [9a]$$

oder auch (nach Division mit r_0^3):

$$-\frac{a_1}{r_o}\frac{b_1}{r_o} + 2\frac{a_2}{r_o}\frac{b_2}{r_o} + \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{a_1}{r_o}\right)^2 \frac{b_1}{r_o} + \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{a_2}{r_o}\right)^2 \frac{b_2}{r_o} = 0 \qquad [9b]$$

bzw.

$$\left(\frac{a_2}{a_1}\right)^2 + 2\sqrt{2}\frac{a_2}{a_1}\frac{r_o}{a_1} - \frac{b_1}{b_2}\left(\sqrt{2}\frac{r_o}{a_1} - \frac{1}{2}\right) = 0 \qquad [9c]$$

Es ist dies eine quadratische Gleichung zur Bestimmung von $\frac{a_2}{a_1}$, deren Auflösung, unter Berücksichtigung der Forderung, daß $\frac{a_2}{a_1} \geq o$ sein muß, lautet:

$$\frac{a_2}{a_1} = -\sqrt{2}\frac{r_o}{a_1} + \sqrt{2}\frac{r_o}{a_1}\sqrt{1 + \frac{b_1}{b_2}\frac{a_1^2}{2 r_o^2}\left(\sqrt{2}\frac{r_o}{a_1} - \frac{1}{2}\right)} \qquad [9d]$$

Sie geht für den von uns vorausgesetzten Fall, daß die Einschnürung relativ schwach sei, d. h. für $a_1 \ll r_0$, durch Reihenentwicklung der Quadratwurzel über in

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{b_1}{2 b_2}\left(1 - \frac{1}{2\sqrt{2}}\frac{a_1}{r_o}\right) \qquad [9e]$$

Nach [9] oder [9a] hat die Bedingung, daß das Volumen des Zylinders bei der Einschnürung (und der damit gekoppelten Ausbauchung) konstant bleiben soll, zur Folge, daß in erster Näherung $a_1 \cdot b_1 = 2 a_2 b_2$ sein muß, d. h. daß das Produkt aus Tiefe und Breite der Einschnürung $a_1 b_1$ doppelt so groß sei wie das Produkt aus Breite und Höhe jeder der beiden Ausbauchungen. In höherer Näherung ist die Einschnürung etwas größer, als es der eben

besprochenen Bedingung erster Näherung entsprechen würde.

Für die in [7] vorkommende Größe $\frac{dr}{dx}$ erhalten wir auf Grund von [5]

$$\frac{dr}{dx} = \frac{2a_1 x}{b_1^2} e^{-\frac{x^2}{b_1^2}} - \frac{2a_2}{b_2^2}(x - \nu b_2) e^{-\left(\frac{x-\nu b_2}{b_2}\right)^2}$$

$$\left(\frac{dr}{dx}\right)^2 = \frac{4a_1^2 x^2}{b_1^4} e^{-\frac{2x^2}{b_1^2}} - \frac{8a_1 a_2}{b_1^2 b_2^2} x(x - \nu b_2) e^{-\frac{x^2}{b_1^2}} e^{-\frac{(x-\nu b_2)^2}{b_2^2}} + \frac{4a_2^2}{b_2^4} e^{-2\left(\frac{x-\nu b_2}{b_2}\right)^2} (x - \nu b_2)^2$$

Indem wir dies, sowie [5] in [7] einsetzen, erhalten wir für die der betrachteten schwachen Einschnürung entsprechende Zylinderoberfläche

$$F = 4\pi \int_0^{\frac{L}{2}} \left\{ r_0 - a_1 e^{-\frac{x_2}{b_1^2}} + a_2 e^{-\left(\frac{x-\nu b_2}{b_2}\right)^2} \right\} \sqrt{1 + \frac{4a_1^2}{b_1^4} x^2 e^{-\frac{2x^2}{b_1^2}} - \frac{8a_1 a_2}{b_1^2 b_2^2} x(x - \nu b_2) e^{-\frac{x_2}{b_1^2}} e^{-\left(\frac{x-\nu b_2}{b_2}\right)^2} + \frac{4a_2^2}{b_2^4}(x - \nu b_2)^2 e^{-2\left(\frac{x-\nu b_2}{b_2}\right)^2}}\, dx$$

Wenn wir für die Auswertung dieses Integrals dieselben Annahmen machen wie bei der Auswertung von [8] und zudem berücksichtigen, daß die Einschnürung a_1 und demgemäß auch die Ausbauchung a_2 als klein betrachtet werden darf, ergibt sich, wenn wir bei der Reihenentwicklung des vorstehenden Ausdrucks die Glieder bis und mit der zweiten Potenz in a_1 und a_2 berücksichtigen:

$$F = 2\pi r_0 L - 2\pi^{3/2} a_1 b_1 + 4\pi^{3/2} a_2 b_2 + \frac{\pi^{3/2}}{2\sqrt{2}} r_0 \frac{2a_1^2}{b_1^4} b_1^3 + \frac{\pi^{3/2}}{\sqrt{2}} r_0 \frac{2a_2^2}{b_2^4} b_2^2$$

was wegen [9a] übergeht in

$$F = 2\pi r_0 L + \frac{\pi^{3/2} r_0}{\sqrt{2}} \left[\frac{a_1^2}{b_1}\left(1 - \frac{b_1^2}{r_0^2}\right) + \frac{2a_2^2}{b_2}\left(1 - \frac{b_2^2}{r_0^2}\right) \right] \qquad [10]$$

Unter Benützung von [9e] kann anstatt [10] unter Vernachlässigung von mit a_1^3 proportionalen Gliedern auch geschrieben werden:

$$F = 2\pi r_0 L + \frac{\pi^{3/2}}{\sqrt{2}} r_0 \frac{a_1^2}{b_1^2}\left[\frac{b_1^2}{r_0^2} + 1 - \frac{b_1^3}{2b_2^3}\left(\frac{b_2^2}{r_0^2} - 1\right) \right] \qquad [10a]$$

Am übersichtlichsten wird die Beziehung [10], wenn wir die Breiten b_1 der Einschnürungen und die Breiten b_2 der Ausbauchungen einander gleichsetzen; man erhält dann anstatt [10] unter Berücksichtigung von [9c] und unter Einsetzung der ursprünglichen (nicht eingeschnürten) Zylinderflächen F_0 aus [2]:

$$F = F_0 + \frac{3\pi^{3/2}}{2\sqrt{2}} r_0 \frac{a_1^2}{b_1}\left(1 - \frac{b_1^2}{r_0^2}\right) \qquad [10b]$$

Der Beziehung [10b] entnimmt man mit besonderer Deutlichkeit, daß die Fläche F, welche der Zylinder besitzt, wenn eine Einschnürung der Tiefe a_1 und der Breite b_1 mit entsprechender Ausbauchung des Zylinders an benachbarten Stellen vorliegt, gegenüber der Fläche F_0 sowohl vergrößert als auch verringert sein kann. Insbesondere sehen wir, daß eine Verringerung der Gesamtoberfläche des Zylinders durch die Einschnürung dann bewirkt wird, wenn die Breite b_1 der Einschnürung größer als der Radius r_0 des Zylinders ist.

Umgekehrt tritt, wenn b_1 kleiner als r_0 ist, eine Vergrößerung der Zylinderfläche infolge der Einschnürung ein.

Die Tatsache, daß eine Vergrößerung der Zylinderfläche eintritt, wenn man sich eine sehr schmale Einschnürung hervorgebracht denkt, ist sofort einleuchtend, ebenso aber auch die Feststellung, daß die Zylinderfläche durch eine sehr breite Einschnürung verringert wird.

Die Bedingung dafür, daß durch eine (schwache) Einschnürung eine Verringerung der Zylinderfläche hervorgebracht wird, lautet also

$$\frac{b_1}{r_0} \geq 1 \qquad [11]$$

[Bedingung dafür, daß durch eine Einschnürung eine Verringerung der Zylinderfläche hervorgebracht wird].

Falls die Breite b_1 der Einschnürung mit der Breite b_2 der mit ihr zwangsläufig verbundenen Ausbauchungen nicht übereinstimmt, tritt anstelle der Beziehung [11] die aus [10a] zu entnehmende Beziehung

$$\frac{b_1^2}{r_0^2} > \frac{2 + \frac{b_1^3}{b_2^3}}{2 + \frac{b_1}{b_2}} \qquad [11a]$$

Sie geht für $b_1 = b_2$, aber auch für $b_1 \gg b_2$ in die Beziehung [11] über. Die allgemeine Bedingung [11a] läuft, wie eine genauere Diskussion zeigt, darauf hinaus, daß die Zylinderfläche zufolge der Einschnürung immer dann verringert wird, wenn die kleinere der Breiten b_1 bzw. b_2 größer als r_0 ist.

Ohne an Allgemeinheit viel zu verlieren, nehmen wir für das Folgende an, daß $b_1 = b_2 = \sqrt{2} \cdot r_0$ gewählt sei. Es wird dann

$$F = F_o - \frac{3\pi^{3/2}}{2\sqrt{2}} a_1^2$$

$$(\text{Fall } b_1 = b_2 = \sqrt{2}\, r_o) \qquad [12]$$

Nach [12], aber auch nach der allgemeineren Beziehung [10a] ist

$$\frac{dF}{da_1} = -a_1 \cdot \text{const} \qquad [13]$$

so daß dF/da_1 für $a_1 = o$ in allen Fällen verschwindet.

Wenn die Breite der ins Auge gefaßten Einschnürung größer als r_0 ist (allgemeiner, wenn [11a] erfüllt ist), ist die gerade Zylinderfläche hinsichtlich einer virtuellen Einschnürung ein Maximum. Der Zylinder befindet sich hinsichtlich virtueller Einschnürungen, sofern deren Breite b_1 größer als r_0 ist, in einem labilen Gleichgewicht.

Hinsichtlich virtueller Einschnürungen, deren Breite kleiner als r_0 ist, ist er dagegen in einem stabilen Gleichgewicht.

Die geringste, etwa durch thermische Schwankungen bewirkte Einschnürung des Zylinders, sofern die Breite größer als r_0 ist, muß also von selbst zunehmen und somit zur völligen Abschnürung, zum Zerfall des Zylinders in kleinere Teilstücke führen. Es muß daher die Frage gestellt werden, ob die infolge der Wärmebewegung im ruhenden Medium auftretenden Schwankungen in der Gestalt des Zylinders, d. h. die infolge der Brownschen Bewegungen von selbst auftretenden Einschnürungen beispielsweise in einem Zylinder von 0,1 mm Radius in der geforderten Breite von einigen Zehntel-Millimetern ein solches Ausmaß, d. h. eine solche Tiefe a_1 erreichen können, daß anschließend unter der Wirkung der Grenzflächenspannung eine völlige Abschnürung des Zylinders in endlichen Zeiten zustande kommt. Die nachfolgenden Betrachtungen werden zeigen, daß dies tatsächlich der Fall ist.

4. Abschätzung der in einer Zeit τ_1 im Mittel infolge Wärmebewegung erfolgenden Einschnürungen.

Beziehung [13] hat gezeigt, daß in der Grenze $a_1 = o$ die mit einer virtuellen Änderung von a_1 verbundene Änderung der Oberfläche gleich 0 ist; dies bedeutet, daß von der Grenzflächenspannung keinerlei Anstoß zur Herbeiführung einer Einschnürung an einem undeformierten Zylinder zu erwarten ist. Eine Betätigung der Grenzflächenspannung, und zwar, wenn [11] erfüllt ist, eine Betätigung im Sinne einer Verstärkung einer einmal vorhandenen Einschnürung tritt erst ein, wenn eine endliche Einschnürung, etwa der Größe a_1^*, irgendwie entstanden ist. Bevor eine solche Initial-Einschnürung zustande gebracht ist, verhält sich die Grenzflächenspannung indifferent.

Eine Initial-Einschnürung a_1^* kann also nur durch Brownsche Bewegung ohne Mithilfe, aber auch ohne Gegenwirkung der Grenzflächenspannung gebildet werden, in ähnlicher Weise, wie etwa die Bewegung eines in ruhender Lösung suspendierten Teilchens durch Brownsche Bewegung ohne gerichtete treibende Kraft zustande gebracht wird.

In ähnlicher Weise, wie die Brownsche Bewegung eines Kolloidteilchens in einer Flüssigkeit durch die innere Reibung der Flüssigkeit gehemmt und demgemäß bei gegebener Temperatur durch die Größe des Teilchens und die innere Reibung des Einbettungsmediums bestimmt wird, wird, wie wir jetzt sehen werden, auch die Erzeugung einer ins Auge gefaßten Initial-Einschnürung bei gegebener Temperatur durch die mit der Entstehung der Einschnürung verbundene Flüssigkeitsbewegung und die dadurch bestimmte Reibung begrenzt.

a) Beschreibung der Einschnürung durch eine einzige Zustandsvariable

Um nun die Zeit abzuschätzen, welche im Mittel benötigt wird, um eine ins Auge gefaßte schwache Einschnürung des Zylinders, wie betont ohne Mithilfe und ohne Gegenwirkung der Grenzflächenspannung, durch die Wärmebewegung allein zustande zu bringen, ist es zweckmäßig, die ins Auge gefaßte Einschnürung (mit zwangsläufig an anderer Stelle erfolgender Ausbauchung) des Zylinders durch eine Variable, durch einen Zustandspunkt des Systems zu kennzeichnen.

Wir denken uns, ähnlich wie in Abb. 1, die Zylinderachse in die x-Achse eines Koordinatensystems gelegt und den Nullpunkt so gelegt, daß sich der Zylinder von $x = -L/2$ bis $x = L/2$ erstreckt. In der Umgebung von $x = o$ erfolge eine Einschnürung des Zylinders, welche die Form einer Gauss-Verteilung hat, deren Maximum bei $x = o$ den Betrag a_1 besitzt und deren Breitenparameter gleich b_1 sei; wir behalten uns vor, für b_1 den im Falle von Gl. [12] zugrunde gelegten Wert

$$b_1 = \sqrt{2}\, r_o \qquad [14]$$

zu wählen. Es ist dann in der Nähe von $x = o$ der Zylinderradius r von x abhängig, und zwar (ähnlich wie bei Gl. [5]) gegeben durch:

$$r = r_o - a_1\, e^{-\frac{x^2}{b_1^2}} \qquad [15]$$

Die Einschnürung, welche durch

$$r - r_o = a_1\, e^{-\frac{x^2}{b_1^2}} \qquad [15a]$$

gemessen wird, hat für $x = b_1 = \sqrt{2}\, r_0$ den Betrag $a_1\, e^{-1}$. Etwa an dieser Stelle, also bei $x = \sqrt{2}\, r_0$ und bei $x = -\sqrt{2}\, r_0$ denken wir uns die Zylinderfläche je durch einen schmalen festen Ring S_1 bzw. S_1', welcher den Radius r_0 besitzt, festgehalten. Zwei weitere ähnliche Ringe S_2 bzw. S_2' denken wir uns in einem Abstande $2b_1$ von den beiden ersten Ringen, also bei $x = 3\, b_1$ und $x = -3\, b_1$ angebracht (Abb. 3). Das zwischen S_2 und S'_2 befindliche Volumen sei durch feste Wände, welche bei S_2 und S'_2 angebracht sind, vom Rest des Zylinders abgeschlossen und somit konstant gehalten.

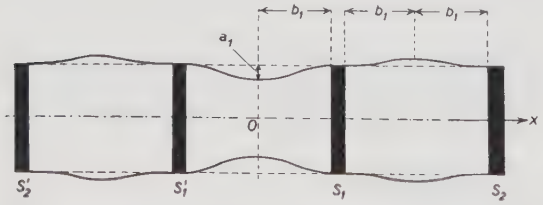

Abb. 3. Beschreibung der Einschnürung durch eine einzige Zustandsvariable a_1. Die Breite b_1 der Einschnürung wird gleich $r_0\sqrt{2}$, das Zentrum der Ausbauchungen an die Stelle $x = 2\, r_1\sqrt{2}$ gelegt. An den Stellen S_1, S_1', S_2 und S_2' wird der Zylinderradius auf dem Werte r_o festgehalten

Eine bei $x = o$ erfolgende Einschnürung [15a] hat dann Ausbauchungen derselben Breite $b_2 = b_1$ in dem zwischen S_1 zwischen S_1 und S_2 liegenden Zylinderteil zur Folge. Die Ringe S sorgen dafür, daß die im Anschluß an Gl. [8] besprochenen Annahmen, welche die einfache Ausführung gewisser Integrale ermöglichten, praktisch genommen erfüllt sind. Durch geeignete Mechanismen sei dafür gesorgt, daß Einschnürungen und Ausbauchungen tatsächlich die in Gl. [15] bzw. [5] beschriebene Gauss-Verteilung besitzen. Da in der Vorrichtung Abb. 3 die Breite $b_2 = b_1$ ist, und da [9e] gilt, ist der gesamte Einschnürungs- (und Ausbauchungs)-zustand des Systems Abb. 3 durch eine einzige Zustandsvariable, durch die Tiefe der bei $x = o$ vorhandenen Einschnürung a_1, gegeben. Wir können in einem Koordinatensystem, in welchem a_1 z. B. als Funktion der Zeit wiedergegeben wird, die Lage von a_1 als den Zustandspunkt des Systems bezeichnen und wir können z. B. von der Geschwindigkeit des Zustandspunktes sprechen, wenn a_1 sich ändert, ebenso von der Diffusion des Zustandspunktes, wenn die Änderung der Einschnürung durch die Wärmebewegung herbeigeführt wird.

b) Reibungsfaktor, Beweglichkeit und Diffusionskonstante des Zustandspunktes

Genau so, wie wir bei der mit einer Geschwindigkeit u erfolgenden Translation eines Kolloidteilchens von einem mit u proportionalen Reibungsfaktor sprechen können, wird infolge der Viskosität der im System Abb. 3 enthaltenen Substanz ein Reibungswiderstand auftreten, wenn wir den Zustandspunkt mit einer Geschwindigkeit

$$\dot{a}_1 = \frac{da}{dt} \qquad [16]$$

in der einen oder anderen Richtung bewegen. Genauer gesagt wird, wenn wir den Zustandspunkt mit der Geschwindigkeit [16] bewegen wollen, zur Überwindung der Reibung eine mit $\dot{a}_1$ proportionale Kraft erforderlich sein, also

$$K_{a1} = R \cdot \dot{a}_1 \qquad [17]$$

wobei R den Reibungsfaktor, welcher der Translation des Zustandspunktes entgegenwirkt, bezeichnet. Die Größe von R bestimmen wir daraus, daß die Arbeit, welche pro Zeiteinheit zur Überwindung der Reibungswiderstände geleistet werden muß, wenn der Zustandspunkt mit der Geschwindigkeit $\dot{a}_1$ bewegt wird, auf Grund von [17] offenbar gleich ist

$$\frac{dA}{dt} = K_{a1} \cdot \dot{a}_1 = R \cdot \dot{a}_1^2 \qquad [18]$$

und daß wir andererseits diese Arbeit auf Grund der im System Abb. 3 bei Aufrecht-

erhaltung einer Geschwindigkeit $\dot{a}_1$ auftretendenFlüssigkeitsströmungen und der entsprechenden Strömungswiderstände angeben können.

Das zwischen den Ringen S_1 und S'_1 des Systems Abb. 3 enthaltene Flüssigkeitsvolumen ist offenbar, unter Vernachlässigung von Gliedern, welche proportional a_1^2 sind, gleich

$$V_1 = \int_{-b_1}^{+b_1} r^2 \pi \, dx = \pi \int_{-b_1}^{+b_1} \left(r_0^2 - 2 r_0 a_1 e^{-\frac{x^2}{b_1^2}} \right) dx = r_0^2 \pi 2 b_1 - 2 r_0 \pi a_1 b_1 \sqrt{\pi} \cdot 0{,}84$$

Wenn somit eine Geschwindigkeit $\dot{a}_1$ des Zustandspunktes vorgegeben wird, so ist das Flüssigkeitsvolumen, welches pro Zeiteinheit den zwischen S_1 und S'_1 liegenden Bereich der Abb. 3 verlassen muß, gleich

$$\frac{d V_1}{d t} = 2 \pi r_0 \dot{a}_1 b_1 \sqrt{\pi} \cdot 0{,}84$$

Die eine Hälfte dieses Volumens wird nach rechts, die andere nach links aus dem genannten Raum austreten. Diese Flüssigkeit, also je das Volumen

$$\dot{v} = \pi^{3/2} r_0 \dot{a}_1 b_1 \cdot 0{,}84$$

muß, wie man der Abb. 3 entnimmt, je ungefähr einen Weg von der Länge b_1 in der positiven bzw. negativen x-Richtung zurücklegen, wobei auf dieser Strecke ungefähr eine Poiseuillesche Strömung zustande kommt. Damit durch ein Rohr vom Radius r_0 und der Länge $l = b_1$ pro Zeiteinheit ein Flüssigkeitsvolumen $\dot{v} = \pi^{3/2} r_0 \dot{a}_1 b_1 0{,}84$ hindurchtritt, muß zwischen den Enden dieses Rohres (nach dem Poiseuilleschen Gesetz) ein Druckgefälle

$$\Delta p = \frac{8}{\pi} \frac{\eta l}{r^4} v^* = \frac{8}{\pi} \eta \frac{0{,}84 \, b_1}{r_0^4} \pi^{3/2} r_0 \dot{a}_1 b_1 = \frac{8 \sqrt{\pi} \eta}{r_0^3} b_1^2 a^*_1 \cdot 0{,}84$$

liegen, wenn η die Viskosität der Flüssigkeit ist. Die zur Aufrechterhaltung der besagten Strömung pro Zeiteinheit erforderliche Arbeitsleistung ist gleich

$$\Delta p \cdot v^* = 5{,}6 \cdot \pi^2 \frac{\eta}{r_0^2} b_1^3 \dot{a}_1^2$$

Für die in Abb. 3 nach rechts und nach links zu betätigende Strömung ergibt sich das Doppelte des vorstehenden Ausdrucks, also

$$\frac{d A}{d t} = 11{,}2 \cdot \pi^2 \frac{\eta}{r_0^2} b_1^3 \dot{a}_1^2 \qquad [19]$$

Indem wir dies mit [18] gleichsetzen, erhalten wir als Reibungsfaktor R, welcher auf Grund der im System Abb. 3 vorhandenen Reibungswiderstände einer Bewegung des Zustandspunktes entgegensteht:

$$R = 11{,}2 \cdot \pi^2 \frac{\eta b_1^3}{r_0^2} \qquad [20]$$

Als Beweglichkeit μ des Zustandspunktes bezeichnen wir die Geschwindigkeit, welche der Zustandspunkt nach [17] annimmt, wenn die auf ihn wirkende Kraft K_{a1} gleich 1 Dyn ist. Es ist also

$$\mu = \frac{1}{R} = \frac{r_0^2}{11{,}2 \cdot \pi^2 \eta b_1^3} \qquad [21]$$

Wir haben schon darauf hingewiesen, daß zwischen der Translation eines Kolloidteilchens in einer viskosen Lösung und einer Translation des Zustandspunktes des Systems Abb. 3 völlige Analogie besteht. Analog zu der Beziehung, welche zwischen der Beweglichkeit und der Diffusionskonstante eines Kolloidteilchens in Lösung besteht, gilt für die Diffusionskonstante D unseres Zustandspunktes (2):

$$D = \mu \cdot k T \qquad [22]$$

wobei k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur bedeutet.

Für einen allgemeinen Beweis der von Einstein und Smoluchowski hergeleiteten Beziehung [22] kann z. B. auf eine Arbeit von W. Kuhn u. H. Kuhn (2) verwiesen werden. Durch Einsetzen von [21] in [22] erhalten wir somit für die Diffusionskonstante des Zustandspunktes des Systems Abb. 3:

$$D = \frac{k T r_0^2}{11{,}2 \cdot \pi^2 \eta b_1^3} \qquad [23]$$

oder, wenn wir für b_1 den Wert aus Gleichung (14) einsetzen:

$$D = \frac{kT}{31{,}6 \cdot \pi^2 \eta r_0} \qquad [23a]$$

Es ist nun das mittlere Verschiebungsquadrat, welches ein Teilchen, dessen Diffusionskonstante gleich D ist, in der Zeit τ erfährt, bekanntlich gleich

$$\overline{a_1^2} = 2 D \tau \qquad [23b]$$

Das mittlere Verschiebungsquadrat $\overline{a_1^2}$, welches der Zustandspunkt des Systems Abb. 3 in der Zeit τ erfährt, wird somit gleich

$$\overline{a_1^2} = \frac{k T r_0^2}{5{,}6 \cdot \pi^2 \eta b_1^3} \tau \qquad [24]$$

oder, wenn wieder für b_1 der Wert aus [14] eingesetzt wird,

$$\overline{a_1^2} = \frac{kT}{15{,}8 \cdot \pi^2 \eta r_o} \tau \qquad [24a]$$

$$[\text{für } b_1 = \sqrt{2}\, r_o]$$

Die Wurzel aus dem mittleren Verschiebungsquadrat, praktisch genommen der in der Zeit τ im Mittel infolge der Wärmebewegung sich einstellende Betrag der Einschnürung $\bar{a}_1$ wird somit

$$\bar{a}_1 = r_o \sqrt{\frac{kT}{5{,}6 \cdot \pi^2 \eta b_1^3}} \sqrt{\tau}; \quad \frac{\bar{a}_1}{r_o} = \sqrt{\frac{kT}{5{,}6 \cdot \pi^2 \eta b_1^3}} \sqrt{\tau} \qquad [25]$$

oder im Falle $b_1 = \sqrt{2}\, r_0$

$$\bar{a}_1 = \frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{kT}{\eta r_o}} \sqrt{\tau}; \quad \frac{\bar{a}_1}{r_o} = \frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{kT}{\eta r_o^3}} \sqrt{\tau} \qquad [25a]$$

$$[\text{für } b_1 = \sqrt{2}\, r_o]$$

Für $r_0 = 0{,}5 \cdot 10^{-2}$ cm (Durchmesser gleich 0,1 mm); $\eta = 10^{-2}$ Poise; $T = 300°$ abs und $\tau = 1$ sec erhält man beispielsweise aus [25a]:

$$\frac{\bar{a}_1}{r_o} = \frac{2}{4\pi} \sqrt{\frac{1{,}37 \cdot 10^{-16} \cdot 3 \cdot 10^2}{10^{-2} \cdot 10^{-6}} \cdot 2} = 0{,}46 \cdot 10^{-3}$$

Ein Zylinder, welcher einen Durchmesser von 0,1 mm besitzt und welcher aus einer Flüssigkeit von derselben Viskosität wie Wasser besteht, würde also innerhalb einer Sekunde im Mittel auf einer Strecke von ungefähr 0,1 mm Länge rein durch die Wärmebewegung eine Einschnürung um 0,46 ‰ erfahren; bei einem Zylinder von 1 mm Durchmesser würde die innerhalb einer Sekunde sich von selbst einstellende Einschnürung auf einer Strecke von 1 mm Länge in ähnlicher Weise etwa 0,02 ‰ ausmachen.

Offenbar ist durch die Beziehungen [24] oder [25] die eingangs dieses Abschnitts gestellte Frage allgemein gelöst: wir können die Zeit τ angeben, welche das System benötigt, um eine Einschnürung vorgegebener Tiefe a_1 und vorgegebener Breite b_1 durch Brownsche Bewegung ohne Unterstützung oder Hemmung durch die Grenzflächenspannung hervorzubringen.

Wir haben im vorangehenden Abschnitt weiter festgestellt, daß eine solche, in irgend einer Weise, also z. B. durch Brownsche Bewegung entstandene Einschnürung das System aus einem metastabilen Zustand herausführt und daß, sobald eine von Null verschiedene Initialeinschnürung vorhanden ist, mit zunehmender Einschnürung eine weitere Verminderung der Grenzfläche, deren Ausmaß proportional der jeweils vorhandenen Einschnürung ist, eintritt [Gl. 13].

5. Abschätzung der Zeit ϑ, welche bei gegebener Initialeinschnürung notwendig ist, um durch die Tätigkeit der Grenzflächenspannung von der Initialeinschnürung zur vollständigen Zweiteilung des Teilchens zu gelangen.

Nach dem in den vorangehenden Abschnitten Gesagten wird eine Initialeinschnürung, falls ihre Breite die durch [11] bzw. durch [11a] angegebene Grenze überschreitet, sich durch die Wirkung der Grenzflächenspannung vergrößern, so daß es schließlich zur Zweiteilung des Teilchens kommen muß. Wir wollen nunmehr die Zeit ϑ abschätzen, welche, wenn eine Initialeinschnürung der Größe a_{1_0} vorhanden ist, für die durch die Wirkung der Grenzflächenspannung herbeizuführende Zweiteilung des Teilchens erforderlich ist.

Um diese Abschätzung vorzunehmen, erinnern wir uns daran, daß in dem jetzt betrachteten Falle, in welchem $b_1 = b_2$ gesetzt ist, die Größe der Grenzfläche F durch die Beziehung [10b] gegeben wird. Geben wir dem Zustandspunkt a_1 die Geschwindigkeit $\dot{a}_1$, so ist nach [10b]:

$$\frac{dF}{dt} = -\frac{3\pi^{3/2}}{\sqrt{2}} r_o \frac{a_1}{b_1} \left(\frac{b_1^2}{r_o^2} - 1\right) \dot{a}_1 \qquad [26]$$

Ist die Grenzflächenspannung gleich σ, so ist mit dieser Verminderung der Grenzfläche eine Abnahme der freien Energie A pro Zeiteinheit von der Größe

$$\frac{dA}{dt} = \sigma \frac{dF}{dt} \qquad [27]$$

verbunden. Diese Energie steht zur Überwindung der mit der Vergrößerung der Einschnürung verbundenen viskosen Widerstände zur Verfügung. Die zur Überwindung dieser Widerstände pro Zeiteinheit erforderliche Arbeitsleistung ist in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit $\dot{a}_1$ des Zustandspunktes in Gl. [19] angegeben worden. Gleichsetzung von [19] mit [27] unter Berücksichtigung von [26] ergibt daher sofort für die Geschwindigkeit $\dot{a}_1$, welche der Zustandspunkt unter Wirkung der Grenzflächenspannung σ erhält:

$$\dot{a}_1 = \frac{3 r_o^3}{15{,}8 \cdot \pi^{1/2} b_1^4 \eta} \left(\frac{b_1^2}{r_o^2} - 1\right) \sigma \qquad [28]$$

Man stellt fest, daß nach dieser Beziehung die durch die Grenzflächenspannung bewirkte Abschnürgeschwindigkeit $\dot{a}_1$,

als Funktion des Breitenparameters b_1 betrachtet, für $b_1 = r_0 \sqrt{2}$, also unter der Bedingung [14], ein Maximum wird. $\dot{a}_1$ hat dann (für $b_1 = r_0 \sqrt{2}$) den Wert

$$\dot{a}_1 = \frac{3\,\sigma}{63 \cdot \sqrt{\pi}\,\eta\, r_0} a_1 \qquad [29]$$

$$[\text{für } b_1 = r_0 \sqrt{2}]$$

Die Integration von [29] ergibt, mit der Bedingung, daß die Einschnürung zur Zeit $t = 0$ gleich a_{10} sei, für die zur Zeit t vorhandene Einschnürung sofort

$$a_1 = a_{10}\, e^{\frac{\sigma\, t}{21 \cdot \sqrt{\pi}\,\eta\, r_0}} \qquad [30]$$

Die Einschnürung a_1 nimmt also, ausgehend von einem, beispielsweise durch Brownsche Bewegung entstandenen Initialwert a_{10}, mit der Zeit t exponentiell zu. Nach Gleichung [30] würde die Einschnürung formal auf Unendlich zunehmen. Dies liegt daran, daß wir bei der Herleitung der vorstehenden Beziehungen die Einschnürung a_1 stets als klein gegenüber r_0 betrachtet haben. [29] und [30] gelten also nicht mehr, sobald a_1/r_0 mit 1 vergleichbar wird. Auf Grund der exponentiellen Abhängigkeit [30] sehen wir indessen, daß die Zeit, welche benötigt wird, um unter Wirkung der Grenzflächenspannung die relative Einschnürung $\frac{a_1}{r_0}$ beispielsweise von 10^{-5} auf 10^{-4} zu erhöhen, gleich groß ist wie die Zeit, welche formell nötig wäre, um $\frac{a_1}{r_0}$ von 10^{-1} auf 1 zu erhöhen. Da die durch die Brownsche Bewegung erzeugten Initialwerte $\frac{a_{10}}{r_0}$ sehr klein sein werden, sehen wir, daß die Zeit, welche benötigt wird, um vom Initialwert $\frac{a_{10}}{r_0}$ auf den Wert $\frac{a_1}{r_0} = 0{,}1$ zu gelangen, praktisch genommen dieselbe ist wie die Zeit, welche wir benötigen, um (formell) auf $\frac{a_1}{r_0} = 1$, d. h. zur völligen Abschnürung zu gelangen. Mit anderen Worten: was am Abschnürungsvorgang Zeit erfordert, ist im wesentlichen die Durchlaufung des Bereiches $\frac{a_{10}}{r_0}$ bis $\frac{a_1}{r_0} \simeq 0{,}1$; die Zeit ϑ, welche benötigt wird, um vom Initialwert a_{10} ausgehend eine völlige Zweiteilung des Teilchens durch die Wirkung der Grenzflächenspannung herbeizuführen, erhalten wir daher mit guter Näherung, wenn wir in Gl. [30] $a_1 = \frac{1}{2} r_0$ setzen. Wir erhalten also:

$$\frac{1}{2} r_0 = a_{10}\, e^{\frac{\sigma\,\vartheta}{21 \sqrt{\pi}\,\eta\, r_0}}; \qquad \vartheta = \frac{21 \cdot \sqrt{\pi}\,\eta\, r_0}{\sigma} \ln \frac{r_0}{2\, a_{10}} \qquad [31]$$

Wir entnehmen dieser Gleichung, daß tatsächlich ein Initialwert der Einschnürung a_{10}, welcher beispielsweise durch Brownsche Bewegung zuwege gebracht werden muß, notwendig ist, damit anschließend durch Wirkung der Grenzflächenspannung eine Zweiteilung des Zylinders innerhalb einer endlichen Zeit ϑ stattfinden wird.

6. *Abschätzung der Zeit Θ, welche durch die gleichzeitige Wirkung der Brownschen Bewegungen und der Grenzflächenspannung notwendig ist, um eine Zweiteilung des vorgelegten Zylinders herbeizuführen*

Wir haben in einem der vorigen Abschnitte (Gleichung [25a]) gesehen, daß für die Herstellung einer Initialeinschnürung der Größe $\bar{a}_1$, die wir jetzt mit a_{10} bezeichnen wollen, eine Zeit τ (durch Brownsche Bewegung) notwendig ist von der Größe

$$\tau = (4\pi)^2 a_{10}^2 \frac{\eta\, r_0}{k\, T} \qquad [32]$$

Die Zeit [32] wäre somit notwendig, um ohne Zuhilfenahme der Grenzflächenspannung eine Initialeinschnürung der Größe a_{10} herbeizuführen, und die Zeit [31] wäre notwendig, um diese Initialeinschnürung durch die Wirkung der Grenzflächenspannung zur vollständigen Zweiteilung des Zylinders zu ergänzen. Wir erhalten offenbar eine brauchbare Abschätzung der durch Wirkung der Brownschen Bewegung und Grenzflächenspannung zusammen für die Zweiteilung des Zylinders benötigten Zeit, wenn wir die Initialeinschnürung so bemessen, daß τ nach [32] und ϑ nach [31] miteinander übereinstimmen, und wenn wir die für die Zweiteilung benötigte Zeit, welche wir mit Θ bezeichnen wollen, gleich der Summe der so festgelegten Zeiten, also gleich $2\,\vartheta$ bzw. gleich 2τ setzen.

Wir hätten also

$$\Theta = 2 \cdot \frac{21 \cdot \sqrt{\pi}\,\eta\, r_0}{\sigma} \ln \frac{r_0}{2\, a_{10}} = \frac{21 \cdot \sqrt{\pi}\,\eta\, r_0}{\sigma} \ln \left(\frac{r_0}{2\, a_{10}}\right)^2 \qquad [33]$$

wobei

$$\frac{21 \cdot \sqrt{\pi}\,\eta\, r_0}{\sigma} \ln \frac{r_0}{2\, a_{10}} = (4\pi)^2 a_{10}^2 \frac{\eta\, r_0}{k\, T} \qquad [33a]$$

oder

$$\frac{a_{10}^2}{r_0^2} = \frac{21}{16 \cdot \pi \sqrt{\pi}} \frac{kT}{\sigma r_0^2} \ln \frac{r_0}{2 a_{10}} = \frac{21}{8 \pi^{3/2}} \frac{kT}{\sigma r_0^2} \ln \left(\frac{r_0}{2 a_{10}}\right)^2$$

bzw.

$$\frac{r_0^2}{4 a_{10}^2} \ln \left(\frac{r_0}{2 a_{10}}\right)^2 = \frac{2 \pi^{3/2}}{21} \frac{\sigma r_0^2}{kT} \qquad [34]$$

sein muß.

[34] ist eine transzendente Bestimmungsgleichung für die relative Initialeinschnürung $\frac{a_{10}}{r_0}$, welche durch Brownsche Bewegung herbeizuführen ist, wenn die Forderung erfüllt sein soll, daß die von der Brownschen Bewegung zur Schaffung von $\frac{a_{10}}{r_0}$ benötigte Zeit τ gleich sei der Zeit ϑ, welche die Grenzflächenspannung benötigt, um $\frac{a_{10}}{r_0}$ praktisch genommen auf 1 ansteigen zu lassen.

Wir bemerken, daß die rechte Seite von [34] ungefähr gleich der Grenzflächenenergie eines Zylinders vom Radius r_0 und der Länge r_0 ist, geteilt durch kT. Die rechte Seite von [34] wird, wenn σ einige *Erg* pro cm² beträgt und r_0 größer als 10^{-7} ist, groß gegenüber 1 sein. Um eine annähernde Lösung von [34] zu finden, setzen wir

$$\ln \left(\frac{r_0}{2 a_{10}}\right)^2 = z \qquad [35]$$

[34] lautet dann

$$z e^z = \frac{2 \cdot \pi^{3/2}}{21} \frac{\sigma r_0^2}{kT}$$

woraus

$$z = \ln \left(\frac{2 \pi^{3/2}}{21} \frac{\sigma r_0^2}{kT}\right) - \ln z$$

wird. Wenn z eine große Zahl ist, kann $\ln z$ gegenüber z vernachlässigt werden, so daß

$$z \cong \ln \left(\frac{2 \pi^{3/2}}{21} \frac{\sigma r_0^2}{kT}\right) \quad \text{[Näherung]} \qquad [35a]$$

wird. Indem wir dies in [33] einsetzen, erhalten wir schließlich für die Zeit Θ, innerhalb deren der Zylinder unter der gemeinsamen Wirkung der Brownschen Bewegung und der Grenzflächenspannung zerfallen wird:

$$\Theta = \frac{21 \sqrt{\pi} \eta r_0}{\sigma} \ln \frac{2 \pi^{3/2}}{21} \frac{\sigma r_0^2}{kT} \qquad [36]$$

Die Beziehung [35a] besagt zusammen mit [35], daß praktisch genommen

$$\frac{2 a_{10}}{r_0} = \sqrt{\frac{21}{2 \pi^{3/2}} \frac{kT}{\sigma r_0^2}} \qquad [37]$$

oder

$$a_{10} = \sqrt{\frac{21}{8 \pi^{3/2}} \frac{kT}{\sigma}} \qquad [37a]$$

sein soll.

[37a] besagt, daß die absolute Höhe der durch Brownsche Bewegung zu bewirkenden Initialeinschnürung unabhängig vom Radius des Zylinders ist, also für Zylinder vom Radius $r_0 = 10^{-4}$ cm und solche vom Radius 10^5 cm identisch ist (wobei allerdings die Breite der verlangten Einschnürung gleich $r_0 \sqrt{2}$, also proportional r_0 sein muß); wenn σ einige dyn pro cm² beträgt, ist die absolute Höhe der zu fordernden Initialeinschnürung a_{10} gemäß [37a] bei Raumtemperatur von der Größenordnung 10^{-7} cm. Eine Einschnürung von dieser absoluten Größe und der Breite $r_0 \sqrt{2}$ genügt also, damit die Zeit ϑ, welche die Grenzflächenspannung σ benötigt, um diese Einschnürung zur vollständigen Zweiteilung des Zylinders zu ergänzen, gleich ist der Zeit τ, welche die Brownsche Bewegung benötigte, um die Initialeinschnürung a_{10} herbeizuführen.

Die relative Höhe (a_{10}/r_0) der zu fordernden Initialeinschnürung ist dagegen nach [37] umgekehrt proportional r_0.

Setzen wir $\sigma = 10$ dyn/cm, $r_0 = 10^{-1}$ cm, $\eta_0 = 10^{-2}$ g cm^{-1} sec^{-1}, so erhalten wir durch Einsetzen in [36]

$$\Theta = 0{,}10 \text{ sec} \qquad [38]$$

Ein Flüssigkeitszylinder, welcher einen Durchmesser von 2 mm, die Viskosität von Wasser und eine Grenzflächenspannung von 10 Dyn/cm besitzt, würde also innerhalb etwa einer zehntel Sekunde selbsttätig infolge Brownscher Bewegung (Initialeinschnürung) und Grenzflächenspannung in kleinere Stücke, welche anschließend Kugelform annehmen werden, zerfallen.

Es ist einleuchtend, daß damit die eingangs geschilderte Erscheinung, wonach langgestreckte Teilchen in ruhendem Medium von selbst in eine Reihe kleiner Kugeln zerfallen, qualitativ und wohl auch quantitativ gedeutet wird und als notwendige Erscheinung erkannt ist. Interessant ist es, daß bei diesem Vorgang offensichtlich die Brownsche Bewegung, indem sie die Initialeinschnürung hervorbringt, eine für ein makroskopisches Geschehen entscheidende Bedeutung besitzt. Tatsächlich würde die Zerfallszeit Θ nach [36] auch für einen Kreiszylinder von 1 cm Radius, wenn die übrigen Konstanten mit derselben Größe wie bei [38] eingesetzt werden, weiterhin nur etwa 5

Sekunden und bei einem Durchmesser von einem Meter etwa 4 Minuten betragen.

Bei der Auswertung von [36] bemerkt man, daß $\ln(\sigma r^2/T)$ von σ, r_0 und T in nicht empfindlicher Weise abhängt. Wir schreiben daher, um einen ersten Überblick zu erhalten, anstelle von [36]

$$\Theta = \frac{21\sqrt{\pi\,\eta\,r_0}}{\sigma} 2{,}303 \left[\log \frac{2\,\pi^{3/2}\cdot 10^{-3}}{21\cdot 300\cdot 1{,}37\cdot 10^{-16}} + \log \frac{300}{T}\,\sigma\, r_0^2\, 10^3\right] \quad [39]$$

wobei

$$\log \frac{2\,\pi^{3/2}\cdot 10^{-3}}{21\cdot 300\cdot 1.37\cdot 10^{-16}} = 10{,}1$$

ist, so daß

$$\Theta = 86\cdot\frac{\eta\, r_0}{\sigma}\left[10{,}1 + \log\frac{300}{T}\,\sigma\, r_0^2\cdot 10^3\right]$$

$$= 870\,\frac{\eta\, r_0}{\sigma}\left[1 + 0{,}1\log\frac{300}{T}\,\sigma\, r_0^2\, 10^3\right] \quad [40]$$

wird, wobei der zweite Summand in der eckigen Klammer in vielen Fällen gegenüber 1 vernachlässigbar sein wird. In letzterm Falle erhalten wir insgesamt als rohe Näherung für die Zeit Θ, innerhalb welcher der Zylinder infolge Brownscher Bewegung (Initialeinschnürung) und Wirkung der Grenzflächenspannung in kleinere Stücke zerfallen wird, die Beziehung

$$\Theta = 870\,\frac{\eta\, r_0}{\sigma} \quad [40a]$$

(Zerfallzeit für längliches Teilchen; rohe Näherung)

7. Verbesserungen der Abschätzung der für die Zweiteilung des Zylinders benötigten Zeit Θ

Es ist zu betonen, daß die in Gl. [40] oder [40a] angegebene Größe Θ die Zeit angibt, innerhalb deren ein Zerfall des Zylinders unter allen Umständen erfolgen muß. Θ ist somit eine obere Grenze für die Lebensdauer des Zylinders. Es gibt Gründe dafür, daß der Zerfall auf Grund des geschilderten Mechanismus (Entstehung einer Initialeinschnürung durch Brownsche Bewegung und Vervollständigung derselben durch die Wirkung der Grenzflächenspannung) in Wirklichkeit etwa in der Hälfte der in Gl. [40] oder [40a] angegebenen Zeit erfolgt.

Wir stellen insbesondere fest, daß wir bei der Abschätzung von τ_1 an Hand von Abb. 3 eine ganz bestimmte Form der durch Brownsche Bewegung erzielten Initialeinschnürung Gl. [15] und eine ganz bestimmte Lage des Mittelpunktes dieser Abschnürung (Mittelpunkt bei $x = 0$) vorausgesetzt haben. Anstatt das Zentrum der Abschnürung an den Punkt $x = 0$ zu legen, hätten wir dieses Zentrum an eine beliebige zu $x = 0$ mehr oder weniger benachbarte Stelle der x-Achse verlegen können. Außerdem hätten wir der Initialeinschnürung nicht gerade die Form einer Gauss-Verteilung nach Gl. [15] zu geben brauchen; wir hätten eine abweichende Verteilung, gegebenenfalls auch eine in bezug auf das Zentrum unsymmetrische Form der Initialeinschnürung voraussetzen können. Ebenso könnten an Stelle von Einschnürungen, bei denen der Querschnitt an jeder Stelle kreiszylindrisch bleibt, auch Initialeinschnürungen in Betracht gezogen werden, bei denen der Querschnitt stellenweise elliptisch anstatt kreisförmig ist. Es ist einzusehen, daß sich alle diese Variationen der Initialeinschnürung mehr oder weniger unabhängig voneinander durch Brownsche Bewegung ausbilden können und daß jeder von diesen unabhängigen Varianten ein τ-Wert im Sinne von Gl. [25] zugeordnet werden kann. Ein Zerfall des Zylinders durch Abschnürung unter Wirkung der Grenzflächenspannung wird nicht erst eintreten, wenn die speziell in Abb. 3 beschriebene Variante einer Initialeinschnürung die notwendige Tiefe a_{10} im Sinne von Gl. [31] erreicht hat, sondern dann, wenn die erste der sehr vielen möglichen, voneinander unabhängigen Varianten an einer beliebigen Stelle des Zylinders eine Initialeinschnürung von genügender Tiefe geliefert hat.

a) Überschlagsbetrachtung zur Bestimmung der für die Entstehung einer Initialeinschnürung benötigten Zeit τ bei gleichzeitiger Wirkung vieler Einschnürungsmechanismen

Wir nehmen an, daß anstatt eines einzigen eine Initialeinschnürung bewirkenden Mechanismus eine große Zahl ν von parallel und unabhängig voneinander wirkenden Mechanismen vorhanden seien; jedem dieser Mechanismen werden wir im Sinne von § 3a einen Zustandspunkt und dem letzteren eine Diffusionskonstante D zuordnen. Die Diffusionkonstanten D der den verschiedenen Mechanismen entsprechenden Zustandspunkte wollen wir als ungefähr gleich groß betrachten. Wenn sämtliche ν Zustands-

punkte im Zeitpunkt $t = 0$ zu diffundieren beginnen, werden sie sich im Zeitpunkt t nicht alle um den gleichen Betrag a vom Ausgangspunkt entfernt haben. Es wird dann vielmehr eine Verteilung der a-Werte vorliegen. Die Anzahl $dv_{a,\,a+da}$ der Zustandspunkte, deren a-Wert im Zeitpunkt t zwischen a und $a+da$ liegt, wird gegeben sein durch die Beziehung

$$dv_{a,\,a+da} = \frac{\nu}{\sqrt{2\,D\,\pi\,t}}\, e^{-\frac{a^2}{2\,D\,t}}\, da \qquad [41]$$

Die Anzahl von Zustandspunkten, deren a-Wert größer oder gleich a_1 ist, wird dementsprechend sein

$$\nu_{a \geq a_1} = \frac{\nu}{\sqrt{2\,\pi\,Dt}} \int_{a_1}^{\infty} e^{-\frac{a^2}{2\,Dt}}\, da = \frac{\nu}{\sqrt{\pi}} \int_{a_1/\sqrt{2\,Dt}}^{\infty} e^{-z^2}\, dz = \frac{\nu}{2}\left[1 - \Phi\left(\frac{a_1}{\sqrt{2\,D\,t}}\right)\right]$$

wobei Φ das Fehlerintegral ist, so daß näherungsweise für große Werte des Argumentes $\frac{a_1}{\sqrt{2Dt}}$ folgt

$$\nu_{a \geq a_1} = \frac{\nu}{2}\,\frac{\sqrt{2\,Dt}}{a_1}\, e^{-\frac{a_1^2}{2\,Dt}} \qquad [41a]$$

Verlangen wir, daß von den ν Zustandspunkten wenigstens einer während der Zeit t einen Weg, der größer oder gleich a_1 ist, zurücklegt, so ist in [41a] die Größe $\nu_{a \geq a_1} = 1$ und gleichzeitig $a_1 = a_{10}$ zu setzen. Es muß dann sein

$$\frac{a_{10}}{\sqrt{2Dt}}\, e^{\frac{a_{10}^2}{2\,Dt}} = \frac{\nu}{2}$$

woraus, wenn ν eine große Zahl ist, praktisch genommen folgt

$$\frac{a_{10}^2}{2\,Dt} = \ln\frac{\nu}{2} \qquad [41b]$$

Die Zeit τ, welche notwendig ist, damit von den ν konkurrierenden Zustandspunkten wenigstens einer eine Strecke, welche größer oder gleich a_{10} ist, zurücklegt, wird, indem wir [41b] nach t auflösen und diesen Wert gleich τ setzen:

$$\tau = \frac{a_{10}^2}{2\,D}\,\frac{1}{\ln\frac{\nu}{2}} \qquad [42]$$

Der Vergleich mit [23b] zeigt, daß infolge des Vorhandenseins von ν parallel zueinander wirkenden, eine Initialeinschnürung hervorbringenden Mechanismen die für die Erzeugung einer Einschnürung der Tiefe a_1 benötigte Zeit τ um einen Faktor $\ln\frac{\nu}{2}$, also um einen auch bei großem ν bescheidenen Faktor herabgesetzt wird. An Stelle von [32] können wir demzufolge bei Berücksichtigung von ν parallel wirkenden Einschnürungsmechanismen setzen

$$\tau = (4\pi)^2\, a_{10}^2\,\frac{\eta\, r_0}{k\,T}\,\frac{1}{\ln\frac{\nu}{2}} \qquad [42a]$$

b) Für die Zweiteilung des Zylinders bei Berücksichtigung verschiedener Initialeinschnürungsmechanismen insgesamt benötigte Zeit Θ

Die Zeit ϑ, welche notwendig ist, um von einer Initialeinschnürung der Tiefe a_{10} ausgehend durch die Wirkung der Grenzflächenspannung eine praktisch völlige Abschnürung zu erreichen, ist weiterhin durch Gl. [31] gegeben. Als Summe von τ und ϑ erhalten wir zunächst:

$$\Theta = \tau + \vartheta = (4\pi)^2\, a_{10}^2\,\frac{\eta\, r_0}{k\,T}\,\frac{1}{\ln\frac{\nu}{2}} + \frac{21\sqrt{\pi}\,\eta\, r_0}{\sigma}\ln\frac{r_0}{2\,a_{10}} \qquad [43]$$

Durch Differenzieren nach a_{10} und Nullsetzen des Differentialquotienten erhalten wir für den a_{10}^2-Wert, welcher Θ zu einem Minimum macht:

$$a_{10}^2 = \frac{21}{32}\,\frac{1}{\pi^{3/2}}\,\frac{k\,T\ln\frac{\nu}{2}}{\sigma} \qquad [43a]$$

und durch Einsetzen dieses Ausdrucks in [43]:

$$\Theta = \frac{11{,}5\sqrt{\pi}}{\sigma}\,\eta r_0\left[1 + \ln\frac{8\,\pi^{3/2}\,\sigma\, r_0^2}{21\,k\,T\ln\frac{\nu}{2}}\right] \qquad [44]$$

In der eckigen Klammer ist 1 gegen das in der Klammer stehende zweite Glied vernachlässigbar. In einer zum Übergang von [36] zu [40] ganz analogen Weise erhalten wir, indem wir $\frac{\nu}{2} \simeq 10^8$ setzen:

$$\Theta = 400\,\frac{\eta\, r_0}{\sigma}\left[1 + 0{,}1\log\frac{300}{T}\,\sigma\, r_0^2 \cdot 10^3\right] \qquad [45]$$

Wir sehen, daß Θ gemäß [45] ungefähr auf die Hälfte gegenüber dem Wert von Gleichung [40] herabgesetzt wurde; bei genauerem Zusehen zeigt sich, daß die Herabsetzung im wesentlichen davon herrührt, daß Θ in der vorstehenden Überlegung als Minimum der in [43] angegebenen Summe, in § 6 dagegen gleich $2\,\vartheta = 2\tau$ (Gl. [33, 33a])

gesetzt wurde. Die Berücksichtigung einer Vielzahl ν von parallel wirkenden Initialeinschnürungsmechanismen hat in Wirklichkeit nur das Auftreten des Faktors $\ln\frac{\nu}{2}$ im Nenner des logarithmischen Ausdrucks in [44] zur Folge. Die Anzahl ν der parallel wirkenden Einschnürungsmechanismen geht also nur in der Form $\ln\left[\ln\frac{\nu}{2}\right]$, also in einer ganz unempfindlichen Weise in das Ergebnis Gleichung [44] ein. Auch wenn man $\nu = 10^{20}$ setzen würde, würde sich nur eine ganz unwesentliche weitere Erniedrigung für Θ in Gl. [45] ergeben. Eine für viele Fälle praktisch genügende Näherung erhält man, wenn man das zweite Glied in der eckigen Klammer in [45] vernachlässigt. Es wird dann

$$\Theta = 400\,\frac{\eta\, r_0}{\sigma} \qquad [45a]$$

[Zerfallszeit für längliches Teilchen]

Für einige Werte von η und σ sind in Tab. 1 die Zeiten Θ zusammengestellt, welche für den spontanen Zerfall eines langen Zylinders vom Radius r_0 in kurze Stücke gemäß Gl. [45a] im Mittel erforderlich sind.

Die Tabelle zeigt, daß sogar für Zylinder, deren Durchmesser etwa von der Größe des Erddurchmessers ist, je nach den zugrunde gelegten Werten für Grenzflächenspannung und Radius verhältnismäßig niedrige Zeiten, d. h. Zeiten, welche gemessen an geologischen Zeiten kurz sind, vorkommen. Es müßten also beispielsweise die Saturnringe, wenn sie aus einer Flüssigkeit von entsprechender Viskosität und Grenzflächenspannung bestehen würden, infolge von Initialeinschnürungen, welche durch Brownsche Bewegung zustande gebracht werden, und anschließender Vervollständigung der Abschnürung durch die Wirkung der Grenzflächenspannung in entsprechenden Zeiten in kleinere Stücke, welche eine Kugelreihe bilden würden, zerfallen. Wir wollen es trotzdem vorerst dahingestellt sein lassen, ob dieser Effekt bei kosmischen Vorgängen eine Rolle spielt oder gespielt hat.

Dagegen scheint es auf Grund der in der Tabelle für mittlere und kleine Werte der Zylinderradien angegebenen Zerfallszeiten Θ sehr naheliegend, daß der spontane Abschnüreffekt bei biologischen Vorgängen eine Rolle spielt. An jedem langgestreckten Protoplasmaschlauch muß ja, je nach Radius, Viskosität und Grenzflächenspannung, der Abschnüreffekt eintreten. Die thermische Bewegung kann durch nichts gehindert werden, die Initialeinschnürung hervorzubringen, und ebenso kann die Grenzflächenspannung, wenigstens im ruhenden Medium, nicht daran gehindert werden, anschließend die völlige Abschnürung herbeizuführen. Der Zerfall länglicher Teilchen in ruhendem Medium in kurze Stücke ist ein notwendiger-

Tabelle 1

Zeit Θ, innerhalb deren ein Flüssigkeitszylinder, dessen Durchmesser gleich 2 r_0 ist, von selbst in kleinere Teile zerfällt [Gl. 45a]

a) falls die Viskosität der den Zylinder bildenden Flüssigkeit) $\eta = 10^{-2}$ Poise und die Grenzflächenspannung $\sigma = 40$ Erg/cm² ist:*

$r_0 =$	10^{-5} cm	10^{-3} cm	10^{-1} cm	10 cm	10 m	1 km	10^2 km	10^4 km
$\Theta =$	10^{-6} sec	10^{-4} sec	10^{-2} sec	1 sec	2 min	3 h	12 d	3 a

b) falls die Viskosität der den Zylinder bildenden Flüssigkeit $\eta = 10$ Poise und die Grenzflächenspannung $\sigma = 4$ Erg/cm² ist:

$r_0 =$	10^{-5} cm	10^{-3} cm	10^{-1} cm	10 cm	10 m	1 km	10^3 km	10^4 km
$\Theta =$	10^{-2} sec	1 sec	2 min	3 h	12 d	3 a	$3 \cdot 10^2$ a	$3 \cdot 10^4$ a

c) falls die Viskosität der den Zylinder bildenden Flüssigkeit $\eta = 10^5$ Poise und die Grenzflächenspannung $\sigma = 4$ Erg/cm² ist:

$r_0 =$	10^{-5} cm	10^{-3} cm	10^{-1} cm	10 cm	10 m	1 km	10^2 km	10^4 km
$\Theta =$	2 min	3 h	12 d	3 a	$3 \cdot 10^2$ a	$3 \cdot 10^4$ a	$3 \cdot 10^6$ a	$3 \cdot 10^8$ a

*) Die Viskosität des Einbettungsmediums spielt, wenn sie nicht extrem viel größer als die Viskosität der den Zylinder aufbauenden Substanz ist, bei der spontanen Abschnürung des Zylinders keine Rolle.

weise spontan verlaufender Vorgang.

Wir bemerken, daß auch die Beziehung [45] bzw. [45a] durchaus den Charakter

einer Schätzung, sowie den Charakter einer oberen Grenze der Lebensdauer eines in einem ruhenden Medium befindlichen, aus einer Flüssigkeit der Viskosität η bestehenden langgestreckten Kreiszylinders besitzt. Tatsächlich kann es theoretisch und experimentell Störungen geben, welche eine Initialeinschnürung in kürzerer Frist und damit einen rascheren Rückfall des Zylinders in Teilstücke bewirken.

Wir stellen in diesem Sinne fest, daß bei der an Hand von Abb. 3 betrachteten, durch die Wirkung der Grenzflächenspannung herbeigeführten Vertiefung der Einschnürung in dem zwischen S_1 und S_2 der dortigen Figur liegenden Bereich nicht genau das in Abb. 3 in Betracht gezogene Profil entstehen wird; die der Einschnürung entsprechende, zwischen S_1 und S_2 entstehende Ausbauchung wird vielmehr ihr Maximum in der Nähe von S_1 besitzen. Zufolge hiervon hat die aus dem Raume S_1 bis S'_1 bei Vergrößerung von a_1 in Abb. 3 austretende Flüssigkeit etwas weniger weit zu strömen. Die Zeit ϑ wird infolgedessen kleiner als die in [31] angegebene Größe, was eine gewisse weitere Erniedrigung von Θ zur Folge hat.

Umgekehrt ist, wenigstens im ruhenden Medium, nicht einzusehen, durch welche Effekte die Brownsche Bewegung bzw. die durch sie bewirkte Entstehung von Initialeinschnürungen verhindert werden könnte.

Versuche, die zur Feststellung von Θ unternommen wurden, bestätigen die Vermutung, doch soll hierüber in einer späteren Arbeit Genaueres angegeben werden. Vorläufig genügt es festzustellen, daß die in Tab. 1, sowie in den Gleichungen [45] und [45a] angegebenen Werte von Θ eine Zeit angeben, innerhalb deren eine Aufteilung des Zylinders in Tropfen auf alle Fälle erfolgen muß, und daß die Lebensdauer des Zylinders kürzer, aber niemals größer als Θ sein kann.

8. *Beziehungen der Zeit Θ zur Stabilität langgestreckter Teilchen in strömenden Lösungen*

Langgestreckte, aus einer Flüssigkeit bestehende, in einer anderen Flüssigkeit oder in einem Gas suspendierte Teilchen müssen nach dem vorigen instabil sein; zylindrische Teilchen müssen in eine Reihe von Tropfen auseinanderfallen (Abb. 1).

Wenn langgestreckte Teilchen trotz allem existieren oder sich bilden sollen, bestehen folgende Möglichkeiten:

a) es kann erstens die Viskosität sehr groß sein (Tab. 1c);

b) wir können die durch Brownsche Bewegung erzeugten Initialeinschnürungen, welche sich in einer Zeit $\frac{\Theta}{2}$ durch Wirkung der Grenzflächenspannung zur völligen Abschnürung auswachsen würden, durch passende, im Zylinder selbst oder im angrenzenden Medium erzeugte Strömungen in nützlicher Frist, d. h. in Zeiten, welche kürzer als $\frac{\Theta}{2}$ sind, mechanisch zerstören. Nun hatten wir gesehen, daß eine durch Brownsche Bewegung entstandene Initialeinschnürung eine Breite $b_1 \simeq r_0 \sqrt{2}$ haben muß Gl. [14], wenn sie durch die Wirkung der Grenzflächenspannung vergrößert und nicht verringert werden soll. Wenn eine solche Einschnürung der Breite $r_0\sqrt{2}$ innerhalb einer Zeit $\Theta/2$ mechanisch zerstört werden soll, so muß offenbar (Abb. 4) ein Flächenelement der Zylinderoberfläche gegenüber dem ruhenden Zentrum des Zylinders innerhalb einer Zeit $\frac{\Theta}{2}$ um eine Strecke von der ungefähren Größe $r_0\sqrt{2}$ in Richtung der Zylinderachse befördert werden.

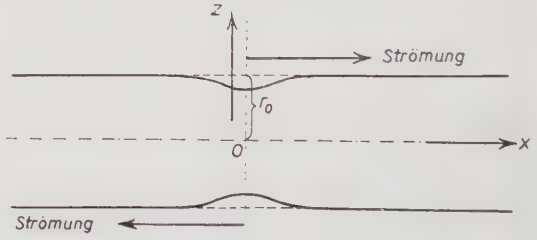

Abb. 4. Eine an der Stelle $x = 0$ zufällig vorhandene Einschnürung wird, wenn sich der Zylinder in einem Strömungsgefälle befindet, zerstört, indem die bei $z = +r_0$ befindliche Störung nach rechts, die bei $z = -r_0$ befindliche Störung nach links weggeführt wird.

Solche Versuchsbedingungen, d. h. eine Zerstörung einer etwa entstandenen Einschnürung können wir offenbar etwa dadurch hervorbringen, daß wir den Zylinder in eine strömende Flüssigkeit, in welcher ein Strömungsgefälle q herrscht, einbetten, wobei wir die Zylinderachse in die Strömungsrichtung legen. Wir können die Strö-

mung so einrichten, daß die Zylinderachse in Ruhe bleibt, während die umgebende Flüssigkeit beispielsweise oberhalb der Zylinderachse nach rechts, unterhalb der Zylinderachse nach links strömt (Abb. 4). Wenn die Flüssigkeit, aus welcher der Zylinder besteht, und das umgebende Medium etwa dieselbe Viskosität besitzen, wird ein Punkt der Zylinderfläche bei $z = r_0$ eine Geschwindigkeit in der positiven x-Richtung bekommen von der Größe

$$u = q \cdot r_o \qquad [46]$$

In einer Zeit $\Theta/2$ wird er sich somit um eine Strecke

$$q \cdot r_o \frac{\Theta}{2}$$

in der positiven x-Richtung bewegen, während ein Punkt bei $z = -r_0$ sich in derselben Zeit um eine Strecke von demselben Betrage in der negativen x-Richtung bewegt. Der obere und untere Teil einer etwa im Zeitpunkte $t = o$ an der Stelle $x = o$ vorhandenen Einschnürung würde also in einer Zeit $\Theta/2$ um eine Strecke $2\ q\ r_0\ \Theta/2$ gegeneinander verschoben und die Einschnürung damit innerhalb nützlicher Frist zerstört sein, wenn

$$q\, r_o\, \Theta/2 > r_o$$

d. h. wenn

$$q \geq \frac{2}{\Theta} \qquad [47]$$

(Bedingung dafür, daß der Zylinder nicht in Tropfen zerfällt)

Bei Versuchen, in denen die in diesem § vorausgesetzten Bedingungen ziemlich gut erfüllt sind, wurden in einer im Druck befindlichen Arbeit (3) die Größe und Form der Tropfen oder Fäden, die sich bilden, wenn in einem Gemisch zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten ein Strömungsgefälle q aufrecht erhalten wird, festgestellt. Es zeigt sich, daß das Ergebnis dieser Versuche, d. h. die Größe und Form der Tropfen, welche sich in der Emulsion bei geeignetem Werte des Strömungsgefälles q ausbilden, auf Grund dieser Betrachtungen zumindest qualitativ gedeutet werden kann. Man wird, wie die Überlegungen gerade dieses Abschnittes zeigen, insbesondere dann, wenn in der Umgebung oder im Innern der in Frage stehenden Flüssigkeitszylinder Bewegungen stattfinden, verschiedene, die Gestalt beeinflussende Effekte zu berücksichtigen haben. Es ist die in [45] oder [45a] angegebene Zeit Θ die Zeit, innerhalb welcher der Zylinder in Tropfen zerfallen wird, wenn alle andern, die Form beeinflussenden Effekte vernachlässigt, bzw. durch entsprechende experimentelle Maßnahmen verhindert werden.

Zusammenfassung

Ein aus einer Flüssigkeit bestehendes langgestrecktes, z. B. zylindrisches Teilchen kann sich unter Wirkung der Grenzflächenspannung nicht nur zu einer Kugel zusammenziehen, es kann und muß vielmehr spontan in eine Reihe von kleineren Kugeln zerfallen.

Es wird gezeigt, daß ein langgestreckter Kreiszylinder gegen kleine Einschnürungen oder Ausbauchungen der Zylinderfläche labil ist, wenn die Ausdehnung der Störungen in der Richtung der Zylinderachse größer als der Zylinderradius ist, stabil dagegen, wenn die Längsausdehnung der Störungen kleiner als der Zylinderradius ist.

Der Zerfall in eine Vielzahl von Kugeln kommt dadurch zustande, daß sich durch Wirkung der Wärmebewegung ohne Mitwirkung, aber auch ohne Gegenwirkung der Grenzflächenspannung Einschnürungen (Initialeinschnürungen) ausbilden und daß diese Initialeinschnürungen anschließend durch die Wirkung der Grenzflächenspannung vervollständigt werden.

Es wird die Zeit τ abgeschätzt, welche notwendig ist, damit sich durch Brownsche Bewegung entgegen dem viskosen Widerstand der den Zylinder aufbauenden Substanz eine Initialeinschnürung von genügender Längsausdehnung und von solcher Tiefe einstellt, daß durch die Wirkung der Grenzflächenspannung in einem weiteren Zeitabschnitt der Größe τ eine völlige Abschnürung eintritt.

Die Summe der für die Ausbildung der Initialeinschnürung und der für die Vervollständigung derselben erforderlichen Zeiten gibt die Zeit Θ, innerhalb deren ein spontaner Zerfall des Zylinders in kleinere Stücke erfolgen muß. Sie ist in Gleichung [45a] und in Tab. 1 für den Fall wiedergegeben, daß für die Entstehung der Initialeinschnürung durch Brownsche Bewegung viele parallel zu einander wirkende Mechanismen in Betracht gezogen werden. Das so bestimmte Θ stellt eine obere Grenze für die Lebensdauer des Zylinders dar, indem bei Berücksichtigung zusätzlicher Störungen ein rascherer Zerfall des Zylinders in Tropfen vorauszusehen ist.

Von Interesse ist es, daß auch makroskopische Zylinder diesen Überlegungen gemäß in durchaus endlichen Zeiten den Zerfall in eine Reihe kleiner Kugeln tatsächlich zeigen und daß dieses makroskopische Geschehen eine zwingende Folge ist der Brownschen Bewegung, deren Auswirkungen sonst nur im Mikroskop oder im Ultramikroskop beobachtet werden können.

Literatur

1) Taylor, G. J., Proc. Roy. Soc. (London) **146** A, 501 (1934); siehe auch J. J. Bikerman, Surface Chemistry (New York 1947).

2) Siehe z. B. W. Kuhn und H. Kuhn, Helv. Chim. Acta **29**, 609, 830 (1946), insbesondere S. 622, sowie Chimia **8**, 173 (1948), insbes. S. 183; J. Colloid Sci. **3**, 11 (1948), insbes. S. 28.

3) Silberberg, A. und W. Kuhn, J. Polymer. Sci., (im Erscheinen) Nature **170**, 450 (1952).

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Die Zerreißfestigkeit flüssiger Quecksilberlamellen

Beiträge zur Physik der Flüssigkeitslamellen*)

Von Hans Joachim Rodewald

Mit 26 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Mai 1953)

I. Einleitung

Wie J. Plateau (1) (§ 211) in seiner Monographie über die Statik der Flüssigkeiten festgestellt hat, sind zur Bildung von Flüssigkeitslamellen in erster Linie zwei Eigenschaften notwendig: Viskosität und Kohäsion. Da Viskosität und Kohäsion zwei integrierende Eigenschaften aller in flüssiger Phase existenten Substanzen sind, folgt daraus, daß alle Flüssigkeiten zur Bildung von Flüssigkeitslamellen befähigt sind. Die Stabilität dieser Lamellen ist jedoch unter sonst gleichen Umständen je nach der Art und Zusammensetzung der Flüssigkeit sehr verschieden. Allgemeingültige Maßstäbe für die Stabilität von Flüssigkeitslamellen gibt es noch nicht, obwohl schon eine ganze Anzahl von Regeln mit begrenztem Gültigkeitsbereich empirisch aufgestellt worden ist. Diese Ansätze zeigen einerseits, daß es sich dabei nicht um ein einziges Problem, sondern um einen Fragenkomplex handelt, dem schon viele Forscher ihre Aufmerksamkeit gewidmet haben. Die eklatanten Widersprüche, denen man beim Studium der umfangreichen Literatur begegnet, deuten andererseits an, daß die Systematik zur Untersuchung dieser Erscheinungen noch nicht genügend entwickelt ist. D. Peters (2) stellt in einer kürzlich erschienenen Arbeit resigniert fest: „Die Tatsache, daß sich in dem recht umfangreichen Schrifttum kaum zwei Autoren finden, die das Schaumvermögen unter gleichartigen Versuchsbedingungen bestimmt und auch im gleichen Maß ausgedrückt haben, zeigt, daß es außerordentlich schwierig ist, in diesem Bereich eine allgemein brauchbare Definition einzuführen".

Die ältere, in irgendeiner Variante immer wieder auftauchende Meinung, daß die Lamellenstabilität oder, mit dem häufiger gebrauchten Ausdruck, das Schaumvermögen um so größer ist, je niedriger die Oberflächenspannung und je größer die Viskosität der betreffenden Flüssigkeit ist, wird von Wo. Ostwald und A. Steiner (3) heftig angegriffen. Am Schluß ihrer Arbeit über Humussäuresole gelangen diese beiden Verfasser zu dem durch die Ansichten anderer Autoren gestützten Schluß, daß man gar nicht erwarten dürfe, „ein Prinzip der Schaumfähigkeit und eine für die Erscheinung maßgebende physikalisch-chemische Variable aufzufinden". Nichtsdestoweniger wird die oben erwähnte Meinung auch in neueren Arbeiten (4, 5) wieder vertreten; man muß sich also auch weiterhin mit ihr auseinandersetzen.

Der Hauptgrund für diese und viele andere Diskrepanzen, die geradezu für das Gebiet der Flüssigkeitslamellen symptomatisch sind, ist darin zu suchen, daß bisher noch keine genügend scharfen Unterschiede zwischen den verschiedenen Arten von Flüssigkeitslamellen gemacht worden sind. Bei sämtlichen physikalischen und physikalisch-chemischen Arbeiten experimenteller wie theoretischer Art gilt es als selbstverständlich, daß die Untersuchungsergebnisse an reinen und definierten Substanzen denen an Substanzgemischen vorangestellt werden, gleichgültig, ob es sich um Untersuchungen in der festen, flüssigen oder Gasphase handelt. Bei der Untersuchung von Flüssigkeitslamellen griff man aber bisher fast ausschließlich auf Flüssigkeitsgemische oder Lösungen zurück, ohne das Verhalten der reinen und definierten Flüssigkeiten zu kennen. Erschwerend fiel dabei ins Gewicht, daß es sich bei den Lösungen fast durchweg um Lösungen kapillaraktiver Substanzen oder kolloide Dispersionen handelte. Es bedarf keines Beweises, daß man bei reinen und definierten Substanzen die wirklich grundlegenden Erscheinungen studieren kann, während die bei Flüssigkeitsgemischen und Lösungen auftretenden Sekundäreffekte eine Modifikation oder gar eine gesonderte Behandlung erforderlich machen.

Der Grund für dieses unsystematische Vorgehen ist darin zu suchen, daß die Lamellen reiner Flüssigkeiten eine sehr geringe Stabilität besitzen, eine Tatsache, die von allen Forschern anerkannt, aber in verschiedener Form zum Ausdruck gebracht wird. G. Quincke (6) hat festgestellt, daß

*) Diss. Berlin-Charlottenburg.

homogene Flüssigkeiten keinen Schaum bilden, und C. W. Foulk (7) glaubt aus seinen Versuchen folgern zu dürfen, daß absolut reine Flüssigkeiten überhaupt keine Lamellen bilden können. Zwischen homogenen und inhomogenen Flüssigkeitslamellen existiert aber kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller Unterschied. Dieser bedingt allerdings eine Verfeinerung der Untersuchungsmethodik, denn die homogenen Flüssigkeitslamellen sind mechanisch außerordentlich empfindlich. Die Lebensdauer homogener Flüssigkeitslamellen ist außerdem in vielen Fällen so gering, daß die subjektiven Einflüsse bei der sonst üblichen Stoppuhrmessung einen erheblichen Fehler verursachen. Diese Fehler lassen sich aber z. B. dadurch ausschalten, daß man die Lamelle während ihrer ganzen Lebensdauer zusammen mit einer Zeitmarke kinematographisch aufnimmt. Die methodischen Schwierigkeiten sind also nicht unüberwindlich.

Von allen homogenen Flüssigkeiten beanspruchen wohl die Quecksilberlamellen das größte Interesse. A. W. Hofmann (8) hat kugelförmige Quecksilberlamellen mit einem Durchmesser bis zu 3 cm beobachtet, die in Ausnahmefällen minutenlang beständig waren. Wie J. Plateau festgestellt hat, bilden nur diejenigen Flüssigkeiten kugelförmige Lamellen, deren Lamellenstabilität verhältnismäßig groß ist (G. L. van der Mensbrugghe (9) berichtete allerdings über eine von F. Plateau entdeckte Methode, die nicht an diese Voraussetzung geknüpft ist, die aber kaum zur laboratoriumsmäßigen Herstellung von kugelförmigen Quecksilberlamellen in Frage kommen dürfte). Um die Lamellenstabilität von Quecksilber mit der anderer Flüssigkeiten zu vergleichen, wollen wir zuerst die empirisch aufgestellten Regeln anzuwenden versuchen.

Das von J. Plateau aufgestellte Kriterium für die Stabilität von Flüssigkeitslamellen ist auf Quecksilber nicht anwendbar, da letzteres nach den Messungen von K. Schütt (10) in reinem Zustand keine Oberflächenviskosität im Sinne Plateaus besitzt. Quecksilber hat die höchsten Grenzflächenspannungen von allen bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Substanzen und eine Viskosität, die von der des Wassers nicht viel abweicht. Wenn die oben erwähnte, ältere Meinung auch auf homogene Flüssigkeiten anwendbar ist, müßte reines Quecksilber extrem kurzlebige Lamellen bilden. Gegen die naheliegende Annahme, daß die enorme Stabilität kugelförmiger Quecksilberblasen auf einer vorausgegangenen, starken Erniedrigung der Grenzflächenspannung beruht, wenden sich Wo. Ostwald und A. Steiner (3). Wie man sich leicht überzeugen kann, ist auch die Erhöhung der Viskosität (z. B. durch Amalgamzusatz) ohne Einfluß. Alle ernstzunehmenden Ansätze zu einer Deutung dieser Erscheinung erwiesen sich also als unbrauchbar. Von allen Forschern, die sich bisher mit Quecksilberlamellen befaßt haben, versuchte nur L. Kremnev (11) eine Deutung. Er vermutete, daß die Instabilität des Quecksilberschaums auf die geringe Viskosität und das hohe spezifische Gewicht des Quecksilbers zurückzuführen ist (schnelles Abfließen aus den Lamellenwänden). Für die Stabilität kugelförmiger Blasen gab er ebenso wie alle anderen Forscher keine Erklärung. Selbst J. Plateau begnügte sich mit einer kurzen Beschreibung der Bildungsweise (§ 331).

Es wurde zu Beginn dieser Arbeit vermutet, daß die kuriose, seit über 100 Jahren bekannte Erscheinung entweder nur dem Quecksilber eigentümlich ist — dieses beansprucht ohnehin in vielen Beziehungen eine Sonderstellung — oder daß die verwendeten Medien bzw. Verfahren das Auftreten dieses Effekts begünstigen. Zur systematischen Untersuchung der Stabilitätsverhältnisse wurde das Einblasenverfahren von J. Plateau (§ 244) weiter ausgebaut. Das Quecksilber erwies sich hierbei trotz der großen Reinigungsschwierigkeiten als die geeignetste Modellsubstanz.

Es liegt in der Natur der Sache, daß die in dieser Richtung angestellten Untersuchungen, denen anfangs viele theoretische und experimentelle Voraussetzungen fehlten, längere Zeit erfolglos oder mit unbefriedigendem Erfolg durchgeführt worden sind. Auf die Wiedergabe dieser Vorgeschichte wurde im folgenden verzichtet. Wegen der von D. Peters angeführten, grundsätzlichen Divergenzen wurde es auch nicht für ratsam gehalten, die Methoden und Ansichten der Vorgänger so eingehend zu diskutieren, wie es sonst in den Naturwissenschaften üblich ist. Es erschien dagegen zweckmäßig, über das methodische Vorgehen bei den im folgenden beschriebenen Versuchen sehr ausführlich zu berichten, da die labilen, auf äußere Einwirkungen und Verunreinigungen empfindlich reagierenden homogenen Flüssigkeits-

lamellen nur bei sehr sorgfältigem Arbeiten reproduzierbar sind.

II. Vergleich der Meßwerte von J. Plateau und C. W. Foulk mit verschiedenen Flüssigkeitseigenschaften

Das hier benutzte Einblasenverfahren hat in seiner Anwendung auf homogene Flüssigkeiten nur einen Vorgänger. J. Plateau (§§ 218—224) untersuchte zwar Lamellenkalotten verschiedener Flüssigkeiten, er machte aber keinen Unterschied zwischen homogenen und inhomogenen Lamellen und richtete ebenso wie Newton sein Hauptaugenmerk auf die Farberscheinungen. Nach der Art und Weise, wie die Farben in den Kalottenpartien in Erscheinung treten, teilte er die Flüssigkeiten und Lösungen in drei Gruppen ein. Im Rahmen dieser Untersuchungen führte er auch Messungen der Lebensdauer durch. Mit Hilfe eines unten U-förmig gekrümmten Glasrohres, das mit dem kurzen Schenkel in eine Schale mit der Untersuchungslösung tauchte, erzeugte er mit dem Mund jeweils 100 Lamellenkalotten von 10—12 mm Basisdurchmesser und stellte die Lebensdauer mit der Uhr fest. Bei den sieben, in der Abb. 1 zuletzt aufgeführten Flüssigkeiten benutzte er wegen der kurzen Lebensdauer der Einzelblase, die er der schnellen Verdunstung zuschrieb, ein etwas abgewandeltes Verfahren. Die Meßergebnisse, insbesondere die Maximalwerte der Lebensdauer, teilte er kurz ohne statistische oder quantitative Auswertung mit. Da J. Plateau die Farberscheinungen offenbar für wichtiger hielt, hat er das Quecksilber in diese Untersuchungen nicht mit einbezogen. Es erübrigt sich, auf die von ihm gezogenen Schlußfolgerungen einzugehen, da sie, wie bereits in der Einleitung bemerkt, auf Quecksilber nicht übertragbar sind.

Wir wollen dagegen feststellen, ob uns diese Meßwerte irgendeinen Aufschluß über die für die Lamellenstabilität maßgebenden Faktoren vermitteln können. In der Abb. 1 sind auf der Abszisse die von J. Plateau untersuchten reinen und definierten Flüssigkeiten in der von ihm gewählten Reihenfolge äquidistant aufgetragen. Auf der Ordinate befinden sich in logarithmischem Maßstab die Maximalwerte aus je 100 Messungen der Blasenlebensdauer und zum Vergleich die Werte der Viskosität und Oberflächenspannung der betreffenden Flüssigkeit bei 20° C*). Unter Oberflächenspannung versteht man im wissenschaftlichen Sprachgebrauch die Grenzflächenspannung gegen den eigenen Dampf. Die einzelnen Werte bzw. Konstanten sind zur besseren Übersicht untereinander verbunden. Wie man aus dem Diagramm erkennen kann, existiert eine grobe Symbasie zwischen Blasenlebensdauer und Viskosität. Diese Symbasie ist bei den ebenfalls von J. Plateau untersuchten Lösungen und Gemischen nicht festzustellen. Es ist daher verständlich, daß er sie bei der gemein-

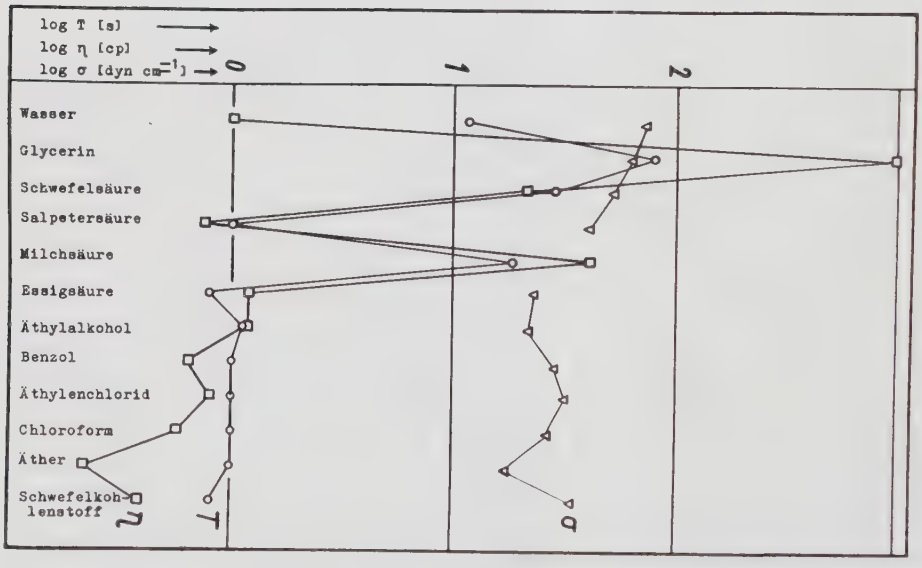

Abb. 1
Zum Zusammenhang zwischen Lebensdauer, Viskosität und Oberflächenspannung

*) Sämtliche in dieser Arbeit benutzten Konstanten wurden dem Tabellenwerk von Landolt-Börnstein und den International Critical Tables entnommen.

samen Behandlung nicht bemerken konnte. Wesentlich ist für uns jedoch nur die zweite Feststellung, daß die Oberflächenspannung nach Abb. 1 in keiner einfachen Beziehung zur Lamellenlebensdauer zu stehen scheint. Wie wir weiter unten zeigen werden, ist das aber doch der Fall. Das Gebiet wird nämlich von einer dritten, noch unbekannten Größe beherrscht.

Die von J. Plateau persönlich*) durchgeführten Messungen wurden im Rahmen vorliegender Arbeit wiederholt und die Ergebnisse im großen und ganzen, insbesondere im Hinblick auf die Farberscheinungen bestätigt gefunden. Anlaß zu den im folgenden beschriebenen Untersuchungen war die neue, zunächst qualitative Feststellung, daß die Lamellenkalotten ein und derselben Flüssigkeit in Wasser eine größere Lebensdauer und gleichzeitig eine größere Wandstärke haben als in Luft. Auf letztere Tatsache wurde daraus geschlossen, daß die kurz vor dem Reißen auftretenden, für jede Flüssigkeit charakteristischen Färbungen der oberen Blasenteile oder der gesamten Blase ausbleiben und nur andeutungsweise bei erhöhter Temperatur auftreten, wenn man als Medium Wasser anstatt Luft wählt.

Nitrobenzolkalotten mit 0,7 cm Krümmungsradius erreichten z. B. in Luft eine durchschnittliche Lebensdauer von 0,4 s, während letztere bei Verwendung von Wasser als Medium 7 s betrug. Bei Tetrachlorkohlenstoff waren die Lebensdauern in Luft und in Wasser etwa dieselben, jedoch handelt es sich bei dieser Flüssigkeit um eine begründete Ausnahme (siehe S. 116).

Da die Vermutung auftauchte, daß das wäßrige Medium auch bei Quecksilberlamellen eine Stabilitätserhöhung hervorruft, die schließlich die Bildung kugelförmiger Blasen ermöglicht, wurde eine Versuchsanordnung entworfen, die den stabilitätserhöhenden Einfluß verschiedener Medien quantitativ zu messen gestattet.

Wie schwer es ist, für die Stabilität inhomogener Lamellen selbst der allereinfachsten Art brauchbare Gesichtspunkte aufzustellen, geht aus folgender Gegenüberstellung hervor. C. W. Foulk (7) hat u. a. die statische und dynamische Oberflächenspannung sowie mit Hilfe des von ihm konstruierten dynamischen Schaummessers die „Höhe der Schaumschicht" von wäßrigen Rohrzuckerlösungen bei verschiedenen Konzentrationen gemessen. Die bei der graphischen Auswertung (Abb. 2) zutage tretende Koinzidenz der Schaumhöhen-Minima mit den Minima der Differenz σ_{stat}-σ_{dyn} erklärte er in der von ihm aufgestellten, seitdem nicht mehr benutzten Gleichgewichts-Schicht-Theorie. Die Viskosität dieser Lösungen wächst monoton bis zu den höchsten Konzentrationen (Abb. 3). Trotzdem existiert bei der etwa 25%igen Lösung ein ausgeprägtes Maximum der Schaumfähigkeit (Abb. 2). Unabhängig von C. W. Foulk und auf einem ganz anderen Wege gelangte R. Schnurmann (12) zu Ergebnissen, die diesen Sachverhalt grob bestätigen.

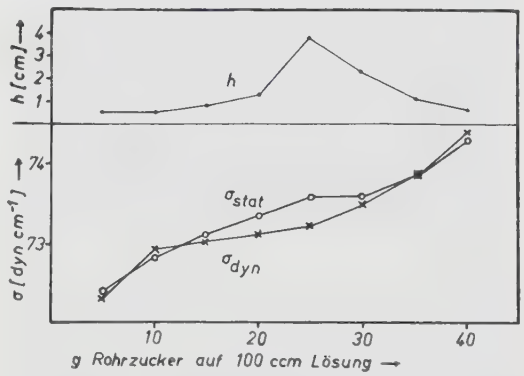

Abb. 2. Höhe der Schaumschicht, σ_{stat} und σ_{dyn} von wäßrigen Rohrzuckerlösungen nach C. W. Foulk

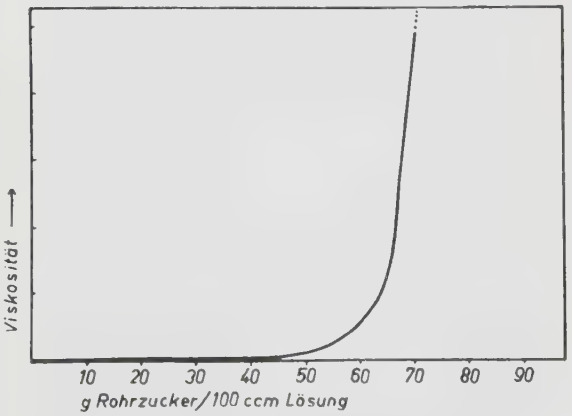

Abb. 3. Viskosität von wäßrigen Rohrzuckerlösungen

Die Abb. 4 ist bis auf die weiter unten beschriebenen Ergänzungen identisch mit der Abb. 345 aus dem Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 2. Bd., S. 713 (Stuttgart 1928) von K. Jellinek. Sie enthält die von

*) Dieser Zusatz ist wichtig. J. Plateau war ein ausgezeichneter Beobachter, nach seiner Erblindung mußte er aber die Experimente von anderen durchführen lassen.

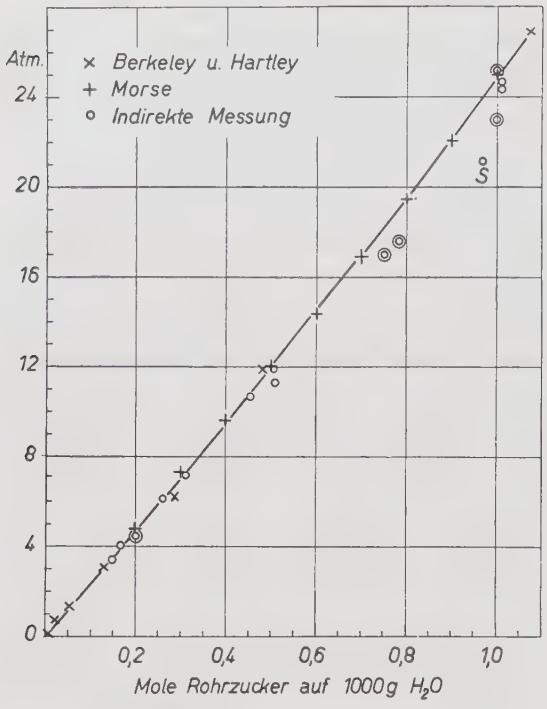

Abb. 4. Osmotischer Druck von wäßrigen Rohrzuckerlösungen

mehreren Forschern direkt gemessenen (×/+) und die aus der gemessenen Dampfdruckerniedrigung berechneten (○) Werte des osmotischen Drucks von wäßrigen Rohrzuckerlösungen verschiedener Konzentrationen. Der mit S gekennzeichnete Wert weicht stark von der mittleren Ausgleichenden ab und wird aus diesem Grunde von K. Jellinek als fehlerhaft verdächtigt. Die Genauigkeit der aus der gemessenen Dampfdruckerniedrigung berechneten Werte ist aber bedeutend größer als die der direkten Meßwerte. In dem Konzentrationsbereich zwischen 0,5 Mol/1000 g H_2O und 1 Mol/1000 g H_2O klafft eine Lücke, die die von K. Jellinek festgestellte volle Übereinstimmung in Frage stellt, zumal sich an den Grenzen dieses Bereichs schon gewisse Abweichungen bemerkbar machen. Eigenartigerweise ist der fragliche Konzentrationsbereich in den meisten Arbeiten über Dampfdruckerniedrigung von Rohrzucker übersprungen worden. In einer Zusammenstellung von O. F. Tower (13) sind mehrere Werte der Dampfdruckerniedrigung angegeben, die das Diagramm von K. Jellinek bis zu einem gewissen Grade ergänzen (◎). Man erkennt jetzt, daß eine beträchtliche Abweichung im Dampfspannungsverhalten wäßriger Rohrzuckerlösungen existiert, auf die bisher noch nicht aufmerksam gemacht worden ist. Bei höheren und niedrigeren Konzentrationen liegen die Abweichungen innerhalb der Meßgenauigkeit beider Methoden und sind vernachlässigbar klein, während für die beträchtlichen Abweichungen in dem angegebenen Konzentrationsbereich eine noch unbekannte Ursache verantwortlich gemacht werden muß. Wir stellen vorläufig nur fest, daß das Maximum dieser Abweichung etwa in demselben Konzentrationsbereich liegt, in dem C. W. Foulk das Maximum der Schaumhöhe und das Maximum der Differenz σ_{stat}-σ_{dyn} ermittelt hat. Die 25%ige Rohrzuckerlösung im Abszissenmaßstab der Abb. 2 ist identisch mit einer Lösung von 0,87 Mol/1000 g H_2O (Abb. 4).

Obwohl gegen das methodische Vorgehen berechtigte Bedenken erhoben werden können*), scheinen u. E. die in den Diagrammen Abb. 1, 2 und 4 zutage tretenden Gesetzmäßigkeiten verschiedene Konsequenzen der vollständigen Lösung des Problems der Lamellenstabilität zu sein. In Unkenntnis dieser Lösung wollen wir uns jedoch auf keinen Fall der von Wo. Ostwald und A. Steiner geäußerten Meinung anschließen. In Kap. V wird eine qualitative Erklärung für die erwähnten Gesetzmäßigkeiten gegeben, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben kann, die es aber wenigstens gestattet, die wichtigsten Phänomene unter einheitlichen Aspekten zu betrachten.

III. Die Durchführung der Versuche

Da uns die Rolle der Grenzflächenspannung auf Grund der zahlreichen, in der Literatur enthaltenen Widersprüche als besonders problematisch erschien und die Untersuchungen zunächst nur die Aufklärung der durch das Medium hervorgerufenen Stabilitätserhöhung zum Ziel hatten, war die experimentelle Fragestellung von vornherein festgelegt. Die Durchführung war an die Voraussetzung geknüpft, daß es gelang, eine Lamelle gleicher Größe unter gleichen Bedingungen beliebig oft herzustellen. Die Antwort, die das Experiment gab, war zwar unerwartet und führte nicht direkt zu einer Lösung des ursprünglichen Problems. Sie lieferte aber einen Beitrag

*) Es sei hier noch einmal auf das Zitat von D. Peters (S. 100) verwiesen.

zu dem Problem der Stabilität homogener Lamellen, das u. E. ein physikalisches Grundproblem darstellt.

a) Die Versuchsanordnung

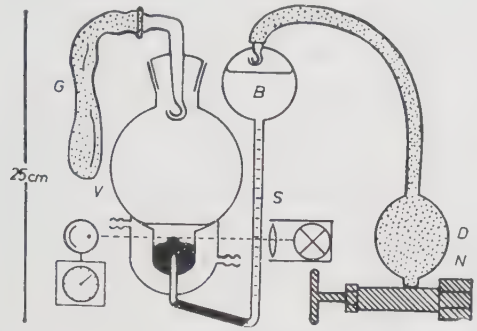

Abb. 5. Schema der Versuchsanordnung zur Erzeugung von Quecksilberkalotten

Die in Abb. 5 schematisch dargestellte Versuchsanordnung zur Erzeugung von Lamellenkalotten besteht aus dem Blasenerzeugungsgefäß V aus Hartglas, an das ein Steigrohr S mit Vorratsgefäß aus demselben Material angeschmolzen ist. Das Steigrohr hat einen inneren Durchmesser von 5 mm und läuft in ein nach oben gekrümmtes Mundstück aus, dessen leicht abgeschrägte Öffnung einen lichten Durchmesser von 2,5 mm besitzt. Im Blasenerzeugungsgefäß V, dessen zylindrischer Teil von 25 mm Durchmesser mittels eines Umlaufthermostaten auf konstanter Temperatur gehalten wird, befindet sich eine jeweils konstante Menge Quecksilber, die mit 40 bis 50 ccm des Mediums überschichtet ist. Die Bildung der Blasen bewirkt der äußerst schwache Stickstoffstrom, der über das Nadelventil N und den Druckball D mit Schlauch in das Vorratsgefäß eintritt und die Vorratsflüssigkeit unter das Quecksilber drückt.

Vor Beginn jeder Versuchsserie wird das flüssige Medium B durch eine einmal durchgeführte, kräftige Betätigung des Druckballs D zum größten Teil in die Vorratskugel übergeführt. Darauf erfolgt die Grobregulierung des Quecksilberstands im Steigrohr und im Versuchsgefäß. Das Nadelventil wird zu diesem Zweck geöffnet, bis dichter Quecksilberschaum im Versuchsgefäß entsteht, und dann so schnell geschlossen, daß die im schrägen Teil des Rohres verbleibende Quecksilbermenge möglichst gering ist. Die sich jetzt anschließende Feinregulierung des Quecksilberniveaus wird schrittweise durchgeführt. Durch kurzzeitige, vorsichtige Betätigung des Druckballs kann die im schrägen Teil befindliche Quecksilbermenge tropfenweise vergrößert und die reduzierte Höhe des Quecksilberspiegels somit um Bruchteile eines Millimeters gesenkt werden. Je größer nämlich das im schrägen Teil befindliche Quecksilbervolumen ist, um so niedriger ist bei gegebener Gesamtmenge der Quecksilberspiegel im Versuchsgefäß. Darauf wird das Nadelventil vorsichtig so weit geöffnet, bis sich alle 20—25 Sekunden eine einzelne Blase bildet. Eine geringe Senkung des Niveaus kann während der Versuche immer noch durch vorsichtige Betätigung des Druckballs D vorgenommen werden. Die Feinregulierung erfordert einige Übung, die ganze Einstellung kann aber bei Nichtgelingen mehrmals wiederholt werden.

Die mit zwei feinen Löchern versehene Gummiblase G gewährleistet, daß der Stickstoffüberdruck im Versuchsgefäß einen bestimmten Wert nicht überschreitet und daß keine Luft während der Versuche in die Apparatur gelangt. Sie stellt also ein einfaches Überdruckventil dar und ist in dieser einfachen Form allen anderen Ventilen überlegen. Die Abb. 6 zeigt die Gesamtansicht der Versuchsanordnung, auf der auch die anderen, weiter unten erwähnten Geräte zu sehen sind.

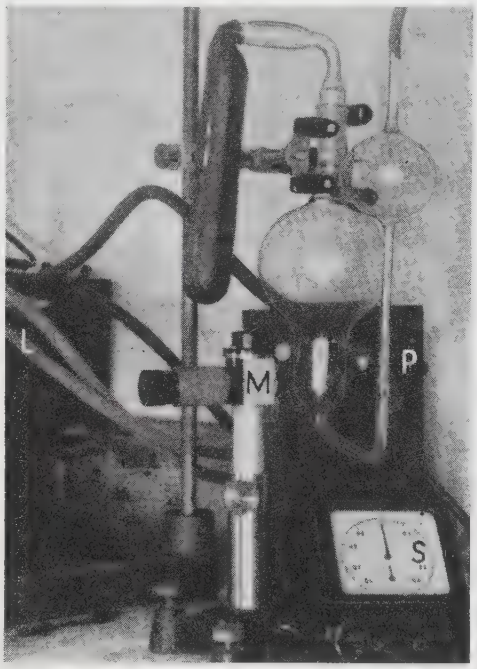

Abb. 6
L: Lichtquelle M: Meßmikroskop
P: Photozelle S: Sekundenmesser

Um von Quecksilber auf andere Lamellenflüssigkeiten übergehen zu können, wäre es notwendig, die zylindrische Innenwand des Versuchsgefäßes mit einem Überzug zu versehen, der die Adhäsion der Flüssigkeit an der Glaswand verhindert. Die Flüssigkeitsoberfläche muß konvex gekrümmt sein, damit die Kalotten infolge der Kapillarkräfte nicht an die Wand gezogen werden. Ein Silikonüberzug (Fa. Jean Frisch, Düsseldorf) erwies sich als unwirksam. Die für einen wirksamen Überzug erforderliche Teflon-Emulsion ist nach einer Mitteilung der Fa. Nordmann und Raßmann in Europa noch nicht lieferbar.

b) Die Beschickung der Apparatur

Unbedingte Voraussetzung für die Durchführung einwandfreier Messungen ist höchste Reinheit des Quecksilbers, des flüssigen Mediums und des Druckgases, die selbstverständlich nicht miteinander oder mit den Materialien der Versuchsapparatur reagieren dürfen. Da, wie in einem Vorversuch festgestellt werden konnte, gewöhnliches Glas, insbesondere Industrieglas schon während 24 h beträchtliche Mengen von Verunreinigungen an Quecksilber abgibt, kommen nur Porzellan, Quarz und Hartglas als Materialien für die Aufbewahrungsgefäße und das Versuchsgefäß in Frage.

Nachdem mehrere Verfahren der Quecksilberreinigung erfolglos oder mit wechselndem Erfolg benutzt worden waren, erwies sich das Verfahren von C. A. Hulett in der von H. v. Steinwehr und A. Schulze (12a) angegebenen Modifikation als brauchbar. Zur Sicherheit wurde das Quecksilber nach diesem Verfahren nicht zweimal, sondern viermal destilliert und in einer Porzellanflasche unter scharf getrocknetem Blaugel aufbewahrt. Das Blaugel absorbiert den jedesmal

beim Öffnen der Flasche eindringenden Wasserdampf der Luft, der bekanntlich schon bei gewöhnlicher Temperatur die Oxydation des Quecksilbers durch den Luftsauerstoff katalysiert.

Die im Handel erhältlichen analysenreinen Flüssigkeiten genügen bei weitem nicht den hier gestellten Anforderungen. Soweit die Originalflaschen der Fa. Merck verkorkt und versiegelt waren, wurde der ganze Flaschenhals der ungeöffneten Flasche vor der Destillation kurzerhand abgesprengt. Bei der Öffnung auf normalem Wege läßt es sich trotz der zeitraubenden Entkittung oft nicht vermeiden, daß Kitteilchen, die man mit dem bloßen Auge nicht sehen kann, in die Flüssigkeit fallen. Mit Ausnahme der Ölsäure wurden die Flüssigkeiten im Vakuum über Phosphorpentoxyd destilliert, mit Stickstoff gesättigt und unmittelbar darauf verwendet*). Wasser wurde in einer Quarzapparatur zweimal destilliert und gelangte ebenfalls nach Sättigung mit Stickstoff in frischdestilliertem Zustand zur Verwendung. Die Zinksulfatlösung wurde mit diesem doppeltdestillierten Wasser unmittelbar vor Gebrauch hergestellt. Die Stickstoffsättigung erfolgte in allen Fällen dadurch, daß das Destillat im vorgelegten Kolben bis zum Sieden erhitzt und durch einen Spritzflaschenaufsatz Stickstoff bis zur Abkühlung auf Zimmertemperatur eingeleitet wurde.

Die Versuchstemperatur war bei allen Versuchen 20,0° C. Die Schwankungen betrugen in Einzelfällen höchstens $\pm$ 0,2° C, im Thermostat selbst nach Angabe der Herstellerfirma $\pm$ 0,003° C. Um die durch Wärmeverluste verursachten Schwankungen innerhalb der Versuchsapparatur möglichst gering zu halten, wurde der Raum, in dem die Versuche durchgeführt worden sind, ebenfalls mittels elektrischer Heizöfen auf Versuchstemperatur gehalten. Hierbei betrug die maximale Abweichung $\pm$ 1° C.

Die Versuchsapparatur und die Destillationsgefäße aus Hartglas wurden vor jeder Neubeschickung mit roter Chromschwefelsäure gereinigt und bei 200° C getrocknet. Die Abkühlung und Beschickung der Versuchsapparatur fand stets unter Durchleitung von Stickstoff statt. Zum Überführen der Flüssigkeiten dienten nur hochgereinigte, mit Stickstoff beladene und mit verschlossenen Enden aufbewahrte Pipetten. Das Ausgießen über den Flaschenhals kann infolge der unvermeidlichen Verunreinigungen am Flaschenrand beträchtliche Fehler zur Folge haben.

Die Gummiblase und der Gummischlauch mit Druckball wurden vor der ersten Benutzung mehrere Stunden bei 50° C künstlich gealtert, da der schädliche Einfluß der in allen neuen Kautschukmaterialien enthaltenen, flüchtigen organischen Verunreinigungen aus früheren Erfahrungen bei der Mikroelementaranalyse bekannt war. Nach jedem Wechsel des Mediums wurde ebenso verfahren, um die oberflächlich adsorbierten Schichten des alten Mediums zu entfernen. Bei Essigsäure war das auf diese Weise nicht möglich, so daß die Gummiteile vor dem Übergang zu einem anderen Medium erneuert werden mußten.

Bei allen Arbeiten wurde der sogenannte „nachgereinigte" Stickstoff mit einem Sauerstoffgehalt $< 0{,}003\%$ in Druckflaschen der Fa. Linde verwendet.

c) Bildungsweise und Form der Lamellenkalotte

Die Bildungsweise von Lamellen hat J. Plateau (2) in seinem Werk (§§ 211—212) am Beispiel der Lamellenkalotte so ausführlich beschrieben, daß wir heute nach rund achtzig Jahren nichts mehr hinzuzufügen haben.

Für die Form einer Lamellenkalotte gab sein Schüler G. L. van der Mensbrugghe (13a) unter Vernachlässigung der Schwere und der Kapillarwülste eine Bedingung an, die notwendig, aber nur in bestimmten Grenzfällen auch hinreichend ist. Zu einer vertieften Einsicht insbesondere vom energetischen Gesichtspunkt führen die Gibbsschen Untersuchungen (14) über das Gleichgewicht eines linsenförmigen Tropfens an der Grenzfläche zweier Medien. Der Unterschied zwischen einer vulgär als Blase bezeichneten Lamellenfigur und einem Flüssigkeits- oder Gastropfen (sic!) besteht ja nur darin, daß erstere neben der äußeren Grenzfläche dort, wo der Körper durch Lamellen begrenzt ist, noch eine innere Grenzfläche aufweist; die Formprinzipien sind für beide Arten von Flüssigkeitsfiguren die gleichen.

Da die Schwerewirkung und die Existenz der Kapillarwülste bei allen bisher durchgeführten Untersuchungen vernachlässigt worden sind, ist es vorläufig noch nicht möglich, bei Vorgabe eines Parameters, z. B. des Volumens, aus bekannten Flüssigkeitseigenschaften die Form einer Lamellenkalotte exakt zu bestimmen. Es bleibt daher im Rahmen der vorliegenden Arbeit nichts anderes übrig, als die Form der Quecksilberkalotte durch photographische Ausmessung zu ermitteln.

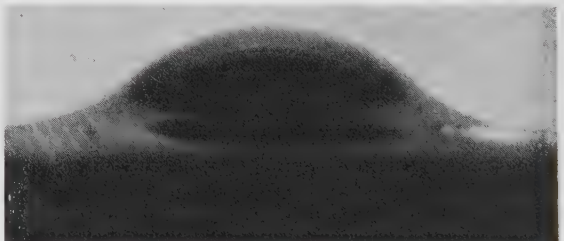

Abb. 7. Quecksilberkalotte in Wasser bei 20° C

Abb. 7 zeigt eine starke Vergrößerung der Lamellenkalotte aus Quecksilber, die das Objekt der im folgenden beschriebenen Versuche darstellte. Der Krümmungsradius der oberen, kreisförmigen Begrenzung betrug 3,2 mm, während sich aus voluminometrischen Messungen (Sinken des Meniskus im Steigrohr S) bei Voraussetzung der Halbkugelform ein Krümmungsradius von 2,6 mm errechnete. Die Lamellenkalotte war also nur angenähert halbkugelförmig;

*) Die Alkohole wurden wie üblich über Calciumoxyd destilliert.

ihre Grundfläche mußte schwach konkav gewölbt sein. Die anderen Maße sind für die Auswertung ohne Interesse. Mit einem Meßmikroskop System Ultra-Lomara mit 7 mm Gesichtsfeld wurde aber während der Versuche bei etwa jeder 20. bis 25. Lamellenkalotte die Konstanz der Abmessungen nachgeprüft.

Die Form der Lamellenkalotte erwies sich hierbei wie bei allen Vorversuchen mit anderen Versuchsanordnungen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsgenauigkeit als unabhängig von der Größe der Austrittsöffnung, der Strömungsgeschwindigkeit, der reduzierten Höhe des Quecksilberspiegels und der Natur des Mediums. Bei sehr starken Änderungen einer der drei erstgenannten Größen trat stets unregelmäßige Blasenbildung ein, die sich sehr scharf von der in äquidistanten Zeiträumen erfolgenden regelmäßigen Bildung der Einzelblasen unterschied.

Es war unmöglich, eine kleinere Quecksilberkalotte als die mit den angegebenen Abmessungen zu erzeugen. Offenbar handelt es sich dabei um den von D. Peters (2) beschriebenen Effekt. D. Peters hat beim Einleiten von Stickstoff in wäßrige Lösungen festgestellt, daß die Blasengröße bei Verringerung des Kanülenlumens nur bis zu einem bestimmten, für die betreffende Flüssigkeit charakteristischen Mindestwert abnimmt. Durch weitere Verkleinerung der Austrittsöffnung wird diese „Mindestblasengröße" nicht unterschritten. Mit der beschriebenen Versuchsanordnung war es außerdem sehr schwierig, Quecksilberkalotten mit einem Krümmungsradius $> 3{,}2$ mm herzustellen. Das ist insofern bedauerlich, als die von der Theorie geforderte Proportionalität zwischen Lebensdauer und r auf diese Weise nicht nachgeprüft werden konnte. Im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse sind die erwähnten Tatsachen aber von großer Bedeutung. Im Falle des Quecksilbers ist die Konstanz der Blasengröße offenbar durch den starken Auftrieb, m. a. W. durch das hohe spezifische Gewicht bedingt.

Wie die Auswertung der stichprobenartigen Kontrollaufnahmen ergab, betrugen die individuellen Abweichungen in den einzelnen Abmessungen der Kalotte nicht mehr als $\pm$ 3 %. Da die Aufnahmen notwendigerweise in verschiedenen Schwingungsphasen der Kalotte erfolgten, dürften die tatsächlichen Abweichungen, die sich auf die Gleichgewichtsform beziehen, noch innerhalb der angegebenen Grenzen gelegen haben.

Für die richtige Zeitnahme bei der Messung der Lebensdauer ist es wichtig, die drei Zeitabschnitte

Bildungszeit,
Lebensdauer,
Reißzeit

zu unterscheiden. Die Abb. 8 zeigt schematisch die Höhe der Lamellenkalotte über dem Quecksilberspiegel während ihrer ganzen Existenz.

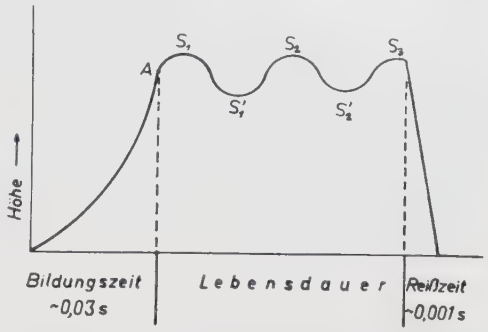

Abb. 8. Höhe einer Lamellenkalotte von ihrer Entstehung bis zu ihrem Verschwinden (schematisch)

Angefangen von dem Zeitpunkt $t = 0$, in dem der aufsteigende Tropfen sich eben durch Bildung der Lamelle in eine Blase verwandelt, wächst die Höhe angenähert quadratisch, bis die Figur ihre Gleichgewichtsform erreicht hat (Punkt A). Wenn das registrierende Instrument also die Blase dicht über dem Flüssigkeitsspiegel erfaßt, erfolgt die erste Zeitnahme merklich früher, als wenn es auf den Punkt A gerichtet wäre. Die restliche kinetische Energie, die der Tropfen trotz der Reibungsverluste noch behält, bewirkt, daß der Blasenscheitel die Höhe A überschreitet, so daß die Blase zu Kapillarschwingungen um diese Gleichgewichtsform angeregt wird. Wenn die Lamelle die Zerreißdicke erreicht hat, reißt sie unabhängig von der jeweiligen Schwingungsphase vom Scheitel aus in einer Zeit ab, die gegenüber der Lebensdauer zu vernachlässigen ist. Wenn die Schwingungsamplitude aber zu groß ist, stellen die durch S_1, S_2, S_3 . . ., zuweilen auch die durch S'_1, S'_2 . . . gekennzeichneten Punkte, genauer gesagt, deren Abszissenwerte die Zeitpunkte der größten mechanischen Beanspruchung und Reißanfälligkeit dar, in denen die Kalotten bevorzugt oder ausschließlich anreißen. Die Häufigkeitsverteilung der Lebensdauern erhält in diesen Fällen das Aussehen eines „Spektrums", wobei die einzelnen „Linien" die den einzelnen Punkten S_1, S_2, S_3 . . . entsprechenden Häufigkeitsmaxima sind. Das Reißen erfolgt also hierbei gewissermaßen in Resonanz.

In Abb. 9 ist diese Art der Verteilung schraffiert dargestellt. Im Extremfall ist die Schwingungsamplitude so groß, daß fast

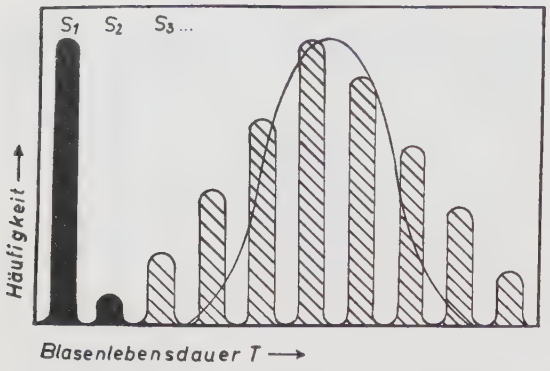

Abb. 9. Drei Arten der Häufigkeitsverteilung (schematisch)

alle Kalotten im Punkt S_1 reißen, d. h. nur eine Lebensdauer von 0,04 bis 0,06 s erreichen. Die sich in diesem Falle ergebende Verteilung ist in Abb. 9 schwarz dargestellt. Im anderen Extremfall ist die Schwingungsamplitude in ihrer Wirkung überhaupt zu vernachlässigen; die Kalottenlebensdauern verteilen sich statistisch ziemlich eng um einen einzigen Wert.

Zwischen den beiden Extremfällen sind sämtliche Übergänge möglich. Leider ist die letztgenannte, ideale Verteilung experimentell nur annäherungsweise zu erreichen. Der Schwingungseffekt überlagert sich stets der natürlichen Verteilung, er kann aber so klein gehalten werden, daß er ihre Form und Symmetrie im großen und ganzen nicht beeinflußt.

Bei der Betrachtung der Abb. 8 ergeben sich also zwei wichtige Hinweise für die Durchführung der Versuche:

Erstens muß die Schwingungsamplitude möglichst klein gehalten werden. Es ist zwar unmöglich, die Blase „statisch" an die Flüssigkeitsoberfläche zu bringen, aber man nähert sich dem Idealfall, wenn man die reduzierte Höhe des Quecksilberspiegels und die Austrittsgeschwindigkeit des Mediums möglichst klein macht. Daß eine recht gute Annäherung zu erzielen ist, beweist das in der Abb. 11 wiedergegebene Beispiel einer experimentell erhaltenen Verteilungskurve. Der zeitliche Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Blasen betrug bei allen Versuchen 20 bis 25 s. Ein größerer Abstand war ohne Störung des regelmäßigen Ablaufs der Blasenbildung meist nicht zu erreichen. Die reduzierte Höhe des Quecksilberspiegels betrug 2,9 bis 3,2 mm.

Die zweite Folgerung ist die, daß das Auge oder das registrierende Instrument auf den oberen Teil der Blase gerichtet werden muß, damit außer der Lebensdauer nicht auch noch die Bildungszeit oder ein Teil davon mitregistriert wird. Das registrierende Instrument muß ferner einen so großen Bereich der Scheitelumgebung erfassen, daß die Schwingungen nicht gesondert in Erscheinung treten. Wie man aus der Formulierung dieser beiden Bedingungen erkennt, ist man bei der praktischen Durchführung zu einem Kompromiß gezwungen. Infolge des quadratischen Verlaufs im ansteigenden Ast tritt aber dieser Fehler gegenüber den anderen Versuchsfehlern zurück.

d) Die Zeitmessung

Da sich die persönliche Gleichung ($\sim 0{,}1$ s) bei der zweimaligen Zeitnahme, die für die Ermittlung der Blasenlebensdauer notwendig ist, nahezu aufhebt, ist die Verwendung einer mechanischen Stoppuhr ohne weiteres zulässig, falls die gemessenen Zeitintervalle größer sind als $\sim 0{,}4$ s. Bei der Messung von Zeiten, die kleiner sind als dieses kritische Zeitintervall, dessen genauer Wert übrigens auch vom Reaktionsvermögen des Beobachters abhängig ist, fällt die Meßgenauigkeit sehr stark ab.

Bei den hier vorliegenden Quecksilberkalotten liegen die Lebensdauern zum größten Teil unter dem angegebenen kritischen Wert, so daß eine von subjektiven Einflüssen freie Methode herangezogen werden muß. Die Erfahrungen einiger tausend Stoppuhrmessungen zeigten außerdem, daß eine automatische Zeitmessung unumgänglich notwendig ist, denn erstens bewirkt die angespannte Aufmerksamkeit während der stundenlangen Meßserien eine allmähliche Abnahme des Reaktionsvermögens und damit der Meßgenauigkeit, und zweitens kann bei der Wiederholung von Meßserien ein gewisser autosuggestiver Einfluß auf das Ergebnis nicht völlig ausgeschaltet werden. Es muß nämlich darauf hingewiesen werden, daß die erste Zeitnahme (beim Auftauchen der Blase) wegen der langsamen Blasenfolge eine weit höhere Konzentration erfordert als die zweite Zeitnahme (beim Verschwinden der Blase). Das Nachlassen des Reaktionsvermögens macht sich also nicht bei beiden Zeitnahmen gleich stark bemerkbar, so daß die Meßgenauigkeit sinkt.

Von der in der Einleitung erwähnten kinematographischen Zeitmessung wurde wegen der hohen Kosten des Verfahrens Abstand genommen. Für nicht zu hohe Ansprüche genügt es, das Auge durch eine Photozelle und die auslösende Hand durch einen elektromagnetischen Stoppuhrauslöser zu ersetzen. Letzterer erwies sich aber mechanisch als zu grob; die Streuung in den Auslöseverzögerungen rechtfertigte nicht den apparativen Aufwand.

Als ideal erwies sich der Sekundenmesser *S* 1 (AEG) in Verbindung mit einer Photozelle in einer einfachen Dunkelstrom-Verstärkerschaltung. Der Sekundenmesser besteht im wesentlichen aus einem Synchronmotor mit Untersetzung, der während der Messungen ständig in Betrieb ist und bei Einschaltung eines Kuppelrelais ein

trägheitsarmes Zeigersystem so lange über eine geeichte, auf 0,01 s ablesbare Kreisskala führt, wie das Kuppelrelais unter Strom steht. Die Genauigkeit ist hierbei lediglich von der Netzfrequenz und von der Differenz Anzugszeit-Abfallszeit des Kuppelrelais abhängig. Um keine Abweichungen $>0{,}1\%$ bei der Netzfrequenz in Kauf zu nehmen, wurden die Messungen stets außerhalb der örtlichen Stromspitzenzeiten vorgenommen. Vorsichtshalber wurde vor jeder Meßserie bei der Lastverteilung des örtlichen Stromversorgungsbetriebes (Bewag) Auskunft über die Frequenzkonstanz eingeholt. Der oben erwähnte Apparatefehler wurde durch 17 Kontrollmessungen mit dem Schleifenoszillographen zu maximal $^{+6}_{-8}$ ms bestimmt*). Das deckt sich zufriedenstellend mit der Angabe der Herstellerfirma („Meßfehler kleiner als 15 ms"), wenn man berücksichtigt, daß bei der üblichen Ablesung (1 Teilstrich = 0,01 s) noch ein Abrundungsfehler von maximal $^{+5}_{-4}$ ms hinzutritt. Die Abb. 10 zeigt ein Oszillogramm mit der Eichfrequenz von 500 Hertz.

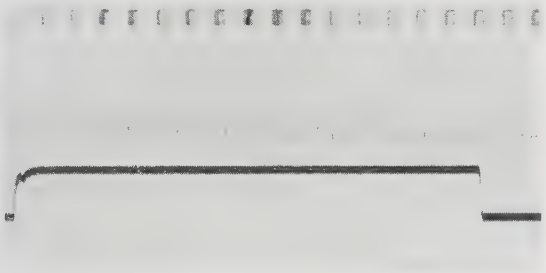

Abb. 10. Oszillogramm

Der angegebene maximale Apparatefehler ist gleichzeitig der maximale Meßfehler; denn Photozelle und Verstärkerröhre arbeiten praktisch trägheitsfrei. Zur Durchführung einwandfreier Messungen ist aber eine sorgfältige Justierung des Strahlenganges notwendig. Dabei muß außer den auf S. 108 erwähnten Eigenheiten noch der Tatsache Rechnung getragen werden, daß die Blase u. U., insbesondere bei Schrägstellung des Versuchsgefäßes, ihren Entstehungsort verläßt und einige Millimeter auf der Quecksilberoberfläche wandert. Um die Blase über die ganze Länge der Bahn zu erfassen, ist also keine punktförmige, sondern eine strichförmige oder, besser gesagt, eine Lichtquelle in Form eines schmalen Rechteckes auf die obere Blasenhälfte zu richten. In der Praxis wurde so vorgegangen, daß ein Leuchtfaden in Form einer gedrängten Spirale waagerecht in der Blasenebene scharf abgebildet und von oben nur so weit auf die obere Blasenhälfte gerichtet wurde („Ziel verschwinden lassen"), bis die Meßeinrichtung gerade eben ohne Störung auf Erscheinen und Verschwinden des Blasenscheitels reagierte. Die Justierung des Strahlengangs erfolgt durch Verstellung der drei Stellschrauben am Fuß des Lampenstativs. Es ist unnötig zu erwähnen, daß das grelle Tageslicht während der Messungen von der Apparatur ferngehalten und die Anodenspannung nach einer gewissen Alterungszeit der Photozelle erhöht werden muß. Der optimale Wert der Ansprechempfindlichkeit wird aber nicht durch Änderung der Anodenspannung, sondern zuverlässiger durch primärseitige Regelung des Heiztrafos der Lichtquelle erreicht.

In Zweifelsfällen überzeugt man sich ganz grob von dem einwandfreien Arbeiten der Meßeinrichtung, indem man die akustischen Signale des Kuppelrelais oder noch besser die kleinen Erschütterungen, die die auf den Sekundenmesser aufgelegte Hand beim Ein- und Auskuppeln empfindet, mit dem visuellen Eindruck vergleicht.

Da die gesamte Meßapparatur nach der Justierung nicht mehr kontrolliert zu werden braucht, liegt es durchaus im Bereich der Möglichkeit, die einzelnen Meßwerte elektronisch zu speichern und auswerten zu lassen. Es ist allerdings zweifelhaft, ob ein wesentlich umfangreicheres statistisches Material eine größere Genauigkeit bei der Bestimmung des Häufigkeitsmaximums zur Folge hat.

e) Auswertung der Meßergebnisse

In jedem der 15 Medien wurden 800 gleichgroße Lamellenkalotten aus Quecksilber erzeugt. Die photoelektrisch gemessenen Lebensdauern wurden einzeln abgelesen, tabelliert und nach Beendigung der Versuche graphisch aufgetragen. In Tab. 1

*) Durch Projektion des Zeigers auf die Skala des Instruments war es bei den Kontrollmessungen möglich, die Millisekunden bei der Anzeige des Sekundenmessers zu schätzen.

Tabelle 1

Ausschnitt aus achthundert aufeinanderfolgenden Meßwerten der Lebensdauer von Quecksilberkalotten gleicher Größe in n-Amylalkohol

										Mittelwerte
0,69	0,43	0,54	0,59	0,61	0,62	0,73	0,59	0,58	0,63	0,610
0,70	0,65	0,54	0,56	0,63	0,66	0,69	0,66	0,60	0,56	0,655
0,40	0,57	0,79	0,76	0,73	0,65	0,62	0,70	0,66	0,56	0,644
0,60	0,65	0,82	0,76	0,54	0,73	0,87	0,73	0,65	0,66	0,701
0,80	0,85	0,53	0,66	0,85	0,76	0,33	0,71	0,59	0,71	0,679
0,55	0,86	0,59	0,59	0,49	0,66	0,64	0,81	0,54	0,57	0,630
0,56	0,45	0,55	0,42	0,45	0,56	0,64	1,02	0,44	0,81	0,590
0,66	0,45	0,47	0,55	0,53	0,65	0,48	0,52	0,56	0,65	0,552
0,61	0,66	0,61	0,51	0,62	0,61	0,67	0,53	0,69	0,54	0,605
0,70	0,65	0,79	0,61	0,66	0,64	0,61	0,66	0,67	0,62	0,661
Mittelwert der Messungen 301—400:					0,6435	Mittelwert der Messungen 401—800:				0,6305
Mittelwert der Messungen 1—400:					0,6360	Mittelwert der Messungen 1—800:				0,6332

sind die 800 Werte für ein Medium (n-Amylalkohol) ausschnittsweise aufgeführt. Abb. 11 zeigt das aus sämtlichen Meßwerten gebildete Häufigkeitsdiagramm. Im Verlauf der weiteren Versuche hatte sich bald herausgestellt, daß eine sofortige graphische Auftragung nicht nur bequemer, sondern auch vorteilhafter ist. Die Begründung dafür wird weiter unten gegeben.

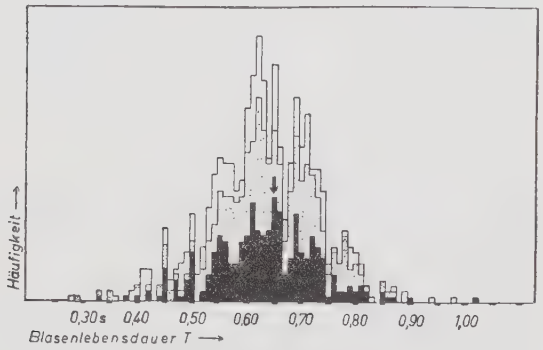

Abb. 11. Häufigkeitsdiagramm der Lebensdauer von 800 Quecksilberkalotten in n-Amylalkohol
■: 1—300 ▨: 301—600 □: 601—800

Wie man aus der Verteilung der Meßwerte in Abb. 11 erkennen kann, handelt es sich um eine Gaußsche Kurve, der sich ein schwach ausgeprägtes Linienspektrum überlagert. Um einen Eindruck von der Geschlossenheit der Verteilung zu erhalten, muß man berücksichtigen, daß die Extremwerte nur um $\pm$ 50 % vom häufigsten Werte abweichen. Die ersten 300 Werte liefern aus demselben Grunde zwar schon einen Aufschluß über die Brauchbarkeit der Werte, die Form der Verteilung ist aber noch unbefriedigend, und der häufigste Wert konkurriert mit dem durch einen Pfeil gekennzeichneten Resonanzmaximum. Erst die nächsten 300 Werte erlauben eine Bestimmung des charakteristischen Häufigkeitsmaximums bei 0,62 s. Die letzten 200 Werte dienen lediglich zur Bestätigung.

Obwohl das Einblasenverfahren schon von W. B. Hardy, D. L. Talmud, P. Rehbinder, E. J. Burcik u. a. angewendet worden ist, wurden niemals statistische Angaben über die Verteilung der z.T. stark voneinander abweichenden Einzelwerte gemacht. Als Meßwerte galten immer die arithmetischen Mittelwerte aus einer kleineren Anzahl von Messungen (10—25). Um die Brauchbarkeit dieser Methode zu prüfen, wurden die Mittelwerte aus je 10, 100, 400 und 800 aufeinanderfolgenden Messungen errechnet und in der Tab. 1 verzeichnet.

Die Zehnermittel weichen um maximal 25%, die Hundertermittel um maximal 7% und der Gesamtmittelwert um 2% von dem häufigsten Wert ab. Eine ideale Gaußverteilung würde die Anwendung dieser etwas mühsamen Methode rechtfertigen, aber in der Praxis kann die Ermittlung des häufigsten Wertes zuverlässiger schon mit einer relativ geringen Anzahl von Messungen durchgeführt werden, ohne daß große Anforderungen an die Symmetrie der Verteilung gestellt werden. Eine größere Zuverlässigkeit wird insofern erreicht, als der Verunreinigungseffekt und der Schwingungseffekt nur bei sofortiger statistischer Auswertung frühzeitig erkannt und beseitigt werden können.

Als einziger hat bisher nur J. Plateau auf eine Mittelwertsbestimmung verzichtet, weil er offenbar erkannt hat, daß die Voraussetzungen für dieses Verfahren bei seiner primitiven Versuchsanordnung nicht erfüllt waren. Er richtete sein Hauptaugenmerk auf die Farberscheinungen und legte auf die Möglichkeit eines quantitativen Vergleichs der Kalotten-Lebensdauern wenig Wert. Während er bei den meisten, von ihm untersuchten Flüssigkeiten nur die Angabe machte: „lebten von einem Bruchteil einer Sekunde bis zu x Sekunden", äußerte er sich über die Wasserkalotten ausführlicher, jedoch nicht so ausführlich, daß man daraus Rückschlüsse über die Art der Verteilung ziehen könnte.

Bei mehreren Versuchsserien mit ein und demselben Medium können die Verteilungskurven in der Form voneinander abweichen, insbesondere wenn nur kurze Serien miteinander verglichen werden, das Häufigkeitsmaximum befindet sich aber immer an derselben Stelle. Es ist mit der durch die Versuchsanordnung gegebenen Genauigkeit von $\pm$ 0,01 s*) unter gleichen Versuchsbedingungen stets reproduzierbar. Diese Angabe bezieht sich auf Serien von 800 Messungen. Der maximale Meßfehler, der rein zufällig von der gleichen Größe ist, hebt sich im Mittel auf und hat nur eine unwesentliche Verbreiterung der Verteilungskurve zur Folge.

In allen Fällen, in denen keine visuell wahrnehmbare Veränderung der anfangs spiegelblanken Quecksilbergrenzfläche auftritt, liegt das Häufigkeitsmaximum angenähert symmetrisch im Diagramm. In allen anderen Fällen — insbesondere bei Zutritt von Luftsauerstoff oder bei ungenügendem Reinheitsgrad des Quecksilbers oder des flüssigen Mediums — treten größere Schwankungen auf, d. h. die Kurve wird flacher und schließlich unsymmetrisch, da die längeren Zeiten immer häufiger auftreten. Die Verschiebung des Maximums erfolgt hierbei stets nach den längeren Zeiten hin. Gleichzeitig ist eine zunehmende Trübung der blanken Oberfläche und die Bildung weißer Schollen oder eines dunklen Belags mit dem Auge festzustellen, so daß ein kausaler Zusammenhang zwischen den beiden oben genannten Stör-

*) $\sim \pm 3\%$. Auf diesem Gebiete bedeutet das eine sehr gute Reproduzierbarkeit.

effekten anzunehmen ist. In diesen Fällen sind die Messungen entweder zu wiederholen oder, wenn sich bei den Wiederholungen keine Besserung zeigt, nur soweit auszuwerten, wie die Verteilung symmetrisch ist. Die Symmetrie der Häufigkeitsverteilung stellt nämlich ein Kriterium für die Reinheit der Grenzfläche und die Brauchbarkeit der Meßwerte dar. Nur bei höchstem Reinheitsgrad des Quecksilbers und des flüssigen Mediums ist das Häufigkeitsmaximum reproduzierbar. Bei tieferen Temperaturen verschiebt es sich nach rechts, bei höheren Temperaturen nach links, d. h. nach dem Gebiet größerer bzw. kleinerer Lebensdauern.

Aus der Tatsache, daß das Häufigkeitsdiagramm der gemessenen Lebensdauern eine Gaußverteilung aufweist und das Häufigkeitsmaximum unter gleichen Versuchsbedingungen bis auf $\pm 0{,}01$ s genau reproduzierbar ist, geht hervor, daß die Lebensdauer einer Lamellenkalotte aus Quecksilber in einem bestimmten Medium eine physikalische Größe darstellt, die statistischen Schwankungen unterworfen ist. Die Ursache dieser Schwankungen ist offenbar darin zu suchen, daß die stabilitätsvermindernden Einflüsse nicht immer in gleicher Stärke und in gleicher Verteilung auf die rotationssymmetrische Blase einwirken. Wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, kommt als stabilitätsvermindernder Einfluß unter den gegebenen Versuchsbedingungen hauptsächlich die Abfließwirkung in Betracht. Die symmetrische Form der Verteilungskurve deutet darauf hin, daß nach dem Gesetz des Zufalls ebenso häufig Abweichungen in der einen wie in der anderen Richtung auftreten, daß man aber im Durchschnitt mit einem streng rotationssymmetrisch verlaufenden Abfließvorgang rechnen kann. Bei der Wiederholung der Plateauschen Versuche mit den Blasen durchsichtiger Flüssigkeiten können die statistischen Abweichungen auf Grund des Auftretens von jeweils etwas verzerrten, gefärbten Ringen geradezu mit bloßem Auge verfolgt werden. Es mag zunächst unglaubhaft erscheinen, daß Unregelmäßigkeiten im Abfließvorgang auch eine Erhöhung der Lebensdauer bewirken. Inwieweit metastabile Gleichgewichtszustände dabei eine Rolle spielen, kann hier nicht entschieden werden. Am Schluß von Teil II wird ein Experiment beschrieben, aus dem hervorgeht, daß der Abfließvorgang mechanisch verzögert werden kann.

Daß der Abfließvorgang zu sehr extremen Erscheinungen führen kann, die im einzelnen noch nicht erforscht sind, zeigen einerseits die für einige Flüssigkeiten charakteristische „inverse" Färbung und das völlig abweichende Verhalten von Terpentinölblasen und andererseits die sich über die ganze Lamelle erstreckenden Sprenkelfärbungen („moiré pâle rouge et vert") extrem langlebiger Blasen in der letzten und längsten Phase ihrer Existenz (J. Plateau §§ 218—224).

Während das experimentelle Ergebnis, die Existenz einer charakteristischen Blasenlebensdauer mit Gaußscher Verteilung der Einzelwerte, keine Stütze bei den Vorgängern des Einblasenverfahrens hat, findet es aber eine interessante Parallele in einer Arbeit von K. Hoffmann und H. Peter (15) über den Zerfall von Schäumen.

Zur Deutung der von ihnen erhaltenen Zerfallskurven nehmen diese beiden Verfasser die Existenz einer apparatunabhängigen, für die betreffende Flüssigkeit charakteristischen „mittleren Blasenlebensdauer" an und ermitteln ihren absoluten Wert aus dem Übergang vom Schaumhöhenanstieg in den stationären Zustand der Schaumsäule. Abweichungen von dem theoretischen Kurvenverlauf erklären sie durch eine statistisch um den genannten Mittelwert schwankende, einer Gaußschen Verteilung gehorchende Lebensdauer der Einzelblase. Der Unterschied besteht darin, daß K. Hoffmann und H. Peter eine keineswegs zwingende Arbeitshypothese für die Einzelblase im Schaumverband aufstellen, während hier ein Ergebnis direkter Messungen an isolierten Einzelblasen vorliegt. Obwohl es der genannten Arbeitshypothese nicht an Einwänden gefehlt hat, besitzt sie doch eine starke Stütze in der von J. J. Bikerman (16) auf einem ganz anderen Wege aufgestellten, aber experimentell sehr oft erprobten Theorie der „unit of foaminess". In den letzten Jahren macht sich auf diesem Gebiete überhaupt eine sehr starke Tendenz bemerkbar, die konventionellen Prüfmethoden durch Absolutbestimmungen zu verdrängen.

In verschiedenen Medien ist die Lebensdauer — gemeint ist dabei immer die aus dem Häufigkeitsdiagramm direkt zu entnehmende häufigste Lebensdauer — von Quecksilberkalotten gleicher Größe verschieden groß. Wenn man die Blasenlebensdauer linear und die Grenzflächenspannungen Quecksilber/Medium im logarithmischen Maßstab in einem Diagramm aufträgt, dann stellt man fest, daß die Meßwerte angenähert auf einer Geraden liegen (Abb. 12). Wir kommen im Kap. V noch ausführlicher auf diese Meßergebnisse zurück, stellen aber jetzt schon fest, daß eine Beziehung $T \sim 1/\log \sigma$ durchaus im Rahmen der von den älteren Forschern vermuteten Antibasie liegt.

Tabelle 2

Lebensdauer von Quecksilberkalotten gleicher Größe in verschiedenen Medien bei 20° C

Medium B	T_{HgB} [s]	σ_{HgB} [dyn cm^{-1}]	ϱ_B [g cm^{-3}]	Z_{Hg} [dyn cm^{-2}]	Δx	$(\Delta x)^2$	$100\Delta x/\bar{x}$
Aceton	0,27	390,1	0,7910	$3{,}71 \cdot 10^5$	$-0{,}14$	0,0196	$-3{,}6$
Wasser	0,33	385	0,9982	$4{,}02 \cdot 10^5$	$+0{,}17$	0,0289	$+4{,}4$
Methylalkohol	0,32	384 (18° C)	0,7923	$3{,}98 \cdot 10^5$	$+0{,}13$	0,0169	$+3{,}4$
Butylalkohol	0,31	372,8 (25° C)	0,8098	$3{,}80 \cdot 10^5$	$-0{,}05$	0,0025	$-1{,}3$
Äthylalkohol	0,33	364	0,7892	$3{,}83 \cdot 10^5$	$-0{,}02$	0,0004	$-0{,}5$
Toluol	0,35	359	0,8656	$3{,}88 \cdot 10^5$	$+0{,}03$	0,0009	$+0{,}8$
Chloroform	0,37	357	1,4890	$3{,}87 \cdot 10^5$	$+0{,}02$	0,0004	$+0{,}5$
Benzol	0,40	357	0,8786	$4{,}12 \cdot 10^5$	$+0{,}27$	0,0729	$+7{,}0$
Oktylalkohol	0,34	352	0,827	$3{,}75 \cdot 10^5$	$-0{,}10$	0,0100	$-2{,}6$
Nitrobenzol	0,38	350	1,2032	$3{,}89 \cdot 10^5$	$+0{,}04$	0,0016	$+1{,}0$
Essigsäure	0,40	331 (18° C)	1,0491	$3{,}80 \cdot 10^5$	$-0{,}05$	0,0025	$-1{,}3$
Ölsäure	0,47	322	0,898	$4{,}03 \cdot 10^5$	$+0{,}18$	0,0324	$+4{,}7$
Methyljodid	0,55	289	2,2790	$3{,}69 \cdot 10^5$	$-0{,}16$	0,0256	$-4{,}1$
n-Amylalkohol	0,62	261,6	0,8147	$3{,}77 \cdot 10^5$	$-0{,}08$	0,0064	$-2{,}1$
2n-$ZnSO_4$ + $2{,}53 \cdot 10^{-3}$n-$HgSO_4$	0,60	258	1,3	$3{,}59 \cdot 10^5$	$-0{,}26$	0,0676	$-6{,}7$

Z_{Hg}-Mittelwert der Zerreißfestigkeit: $\bar{x} = 3{,}85 \cdot 10^5$

Mittlerer Fehler: $m = \pm 0{,}15$

Größtfehler: $k = \pm 7{,}0\%$

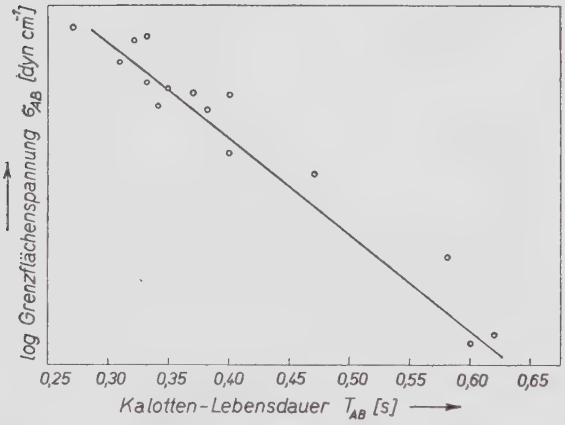

Abb. 12. Die häufigste Lebensdauer von Lamellenkalotten aus Quecksilber in Abhängigkeit von der Grenzflächenspannung Quecksilber/Medium (halblogarithmisch)

V. Die stabilitätsvermindernden Einflüsse

Während die Bildungs- und Formprinzipien von Flüssigkeitslamellen im großen und ganzen feststehen und theoretisch weitgehend untermauert sind, liegen über die stabilitätsvermindernden Einflüsse nur zusammenhanglose, größtenteils qualitative Untersuchungen vor. Dafür sind hauptsächlich zwei Umstände verantwortlich zu machen. Erstens wurden — offensichtlich aus technologischen Gründen — zum überwiegenden Teil Schäume untersucht, ohne daß das Verhalten der Einzellamelle genügend bekannt war. Zweitens beschränkten sich die Untersuchungen auf Lamellen aus Lösungen kapillaraktiver und kolloidgelöster Substanzen, bei denen die wirklich grundlegenden Vorgänge durch Sekundäreffekte verdeckt werden. Die Möglichkeiten des Einblasenverfahrens, das eine weitgehende Idealisierung erlaubt, sind bisher noch nicht genügend ausgenutzt worden.

In diesem Zusammenhang dürfte es nützlich sein, den Ausdruck Stabilität, der bei Flüssigkeitslamellen mit zwei verschiedenen Bedeutungen gebraucht wird, zu erläutern, da dadurch Mißverständnisse vermieden werden können. Eine Flüssigkeitsfigur ist als stabil zu bezeichnen, wenn sie sich zu einem bestimmten Zeitpunkt im Kräftegleichgewicht mit ihrer Umgebung befindet. Eine Flüssigkeitslamelle hat aber, selbst wenn sie nach obiger Definition eine stabile Figur oder einen Teil davon bildet, keine unendliche, sondern eine endliche Lebensdauer, d. h. sie neigt zum Zerfall. In der in- und ausländischen Literatur wird dieser Zustand oder diese Tendenz als Instabilität bezeichnet. Um Mißverständnissen vorzubeugen, müßte man jedoch zwischen Formstabilität und Lamellenstabilität unterscheiden. In diesem Kapitel wird der Ausdruck Stabilität nur im Sinne von Lamellenstabilität gebraucht.

Man kann den Sachverhalt dadurch charakterisieren, daß man die Begriffe „ideale und reale Lamelle" gegenüberstellt. Die masselose, ideale Lamelle, die nur aus zwei Grenzflächen besteht, also unendlich dünn

ist, stellt einen für theoretische Zwecke sehr nützlichen, abstrakten Begriff dar. Bei den in der Praxis vorliegenden realen Lamellen mit sehr kleiner, aber endlicher Masse machen sich aber immer stabilitätsvermindernde Einflüsse bemerkbar, wenn sie der Einwirkung äußerer Kräfte, z. B. der Erdanziehung unterliegen. Sie bilden ganz allgemein nicht statisch stabile, sondern dynamisch stabile Systeme.

Wir wollen von vornherein alle äußeren Störeffekte ausschließen. Dazu gehören mechanische Erschütterungen und Schwingungen, elektrische Aufladungen, ungleichmäßige Temperaturverteilungen, Ungleichgewichte der stofflichen Verteilung zwischen den einzelnen Phasen (Verdunstung, unvollkommene Sättigung, Adsorption, Diffusion usw.) und chemische Ungleichgewichte.

Die dynamisch kaum zu erfassende Saugwirkung der Kapillarwülste an den Lamellenbegrenzungen spielt hier keine Rolle. Die auf einer Flüssigkeit aufsitzenden, kalottenförmigen Blasen haben zwar Kapillarwülste, der Druckausgleich findet hierbei aber nicht mit dem Lamelleninnern, sondern ausschließlich mit dem Flüssigkeitsreservoir unterhalb der Kapillarwulst statt.

Den größten Einfluß auf die Stabilität der hier zunächst betrachteten homogenen Lamellen hat ein anderer Effekt, der der Schwerkraft zuzuschreiben ist. Er beruht einfach darauf, daß die Lamellenflüssigkeit infolge ihres Gewichts zwischen den Lamellenwänden abfließt. Die dadurch hervorgerufene Abnahme der Lamellendicke führt zum Reißen, wenn ein gewisser, für den Zusammenhalt der Lamelle erforderlicher Mindestwert der Dicke in einem Punkte unterschritten wird. Diese kritische Dicke nennen wir die Zerreißdicke. Der Begriff als solcher wurde, soweit aus der Literatur ersichtlich, von J. G. Leidenfrost (17) geprägt. Er knüpft daran den für die damalige Zeit bemerkenswerten Schluß, daß die Zerreißdicke einen oberen Grenzwert für den Durchmesser der Flüssigkeitspartikel darstellt.

Für die Größe der mittleren Abfließgeschwindigkeit u_m von Wasser zwischen zwei parallelen Vertikalebenen im Abstand d liegt eine Abschätzung von J. W. Gibbs (14) vor. Aus der Hagen-Poiseuilleschen Gleichung leitete er dafür auf einem nicht näher angegebenen Wege die Beziehung

$$u_m = 10\,000\, d^2 \text{ (in CGS-Einheiten)}$$

ab, wobei der Zahlenfaktor einen Maximalwert darstellen soll. Für drei verschiedene Werte von d erhält man damit:

d	[cm]	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
u_m	[cm s^{-1}]	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}

Da J. W. Gibbs seine Berechnung nicht explizit angegeben hat, ist es unmöglich, sie auf Quecksilber und andere Flüssigkeiten, deren Viskosität und Dichte von der des Wassers verschieden ist, anzuwenden. Wir machen daher einen neuen Ansatz zur Berechnung der Lebensdauer einer Lamelle, die nur der Abfließwirkung unterliegt.

Die Abb. 13 zeigt schematisch eine Flüssigkeitslamelle der Dicke d, der Länge l, und der Breite 1 cm. Die Flüssigkeit soll die Dichte ϱ_A und die Viskosität η_A besitzen und sich in einem Medium der Dichte ϱ_B befinden. Die Geschwindigkeitskomponente in Richtung der x-Achse wird mit u bezeichnet.

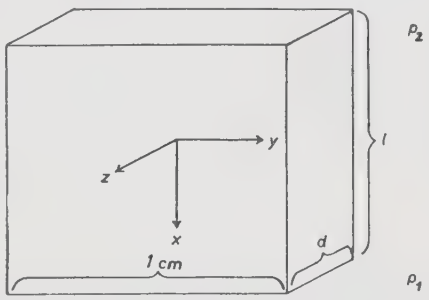

Abb. 13. Zur Berechnung der Abfließgeschwindigkeit und Zerreißfestigkeit

Aus den Navier-Stokesschen Gleichungen erhält man für das laminare Abfließen einer Newtonschen Flüssigkeit zwischen zwei parallelen Vertikalebenen folgende Ausgangsgleichung (s. z. B. H. Lamb, Lehrbuch der Hydrodynamik, S. 657, Leipzig 1931):

$$\int_{z=0}^{z=d} u\,dz = -\frac{d^3}{12\,\eta}\frac{\partial p}{\partial x}$$

Der Druckgradient ist eine absolute Konstante. Sie ist hier gleich dem hydrostatischen Druck der Lamelle je Längeneinheit.

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{p_1 - p_2}{l} = (\varrho_A - \varrho_B)\, g$$

Da uns das Geschwindigkeitsprofil nicht interessiert, definieren wir eine mittlere Abfließgeschwindigkeit u_m:

$$u_m d = \int_{z=0}^{z=d} u dz$$

$$= -\frac{d^3 (\varrho_A - \varrho_B) g}{12 \eta}$$

$$u_m = -\frac{d^2 (\varrho_A - \varrho_B) g}{12 \eta} \qquad [1]$$

Aus Gl. [1] ergibt sich als wichtige Folgerung, daß sehr dichte, niedrigviskose Flüssigkeiten wie z. B. Quecksilber sehr schnell abfließen, wenn sich die Lamellen nicht in einem Medium vergleichbarer Dichte ($\varrho_A \approx \varrho_B$) befinden.

Für die mittlere Abfließgeschwindigkeit u_m gilt bei Berücksichtigung der Tatsache, daß das Abfließen in unserem speziellen Falle nicht zu einer Verringerung von l, sondern zur Verringerung der Lamellendicke d um den Betrag Δd führt:

$$u_m = \frac{V}{Q \cdot t_{AB}} = \frac{\Delta d \; l \; 1\,\text{cm}}{d \; t_{AB} \; 1\,\text{cm}} = \frac{l \, \Delta d}{t_{AB} d} \qquad [2]$$

V = durch den Querschnitt Q in der Zeiteinheit abfließendes Volumen, t_{AB} = Abfließzeit

Nach Eliminierung von u_m liefern die Gl. [1] und [2] die Abfließzeit t_{AB}, die aber, wie man aus Gl. [3] ersehen kann, nur für kleine Werte von Δd gilt.

$$t_{AB} = 12 \frac{\eta_A}{\varrho_A - \varrho_B} \frac{l}{g} \frac{\Delta d}{d^3} \qquad [3]$$

Wenn mit Hilfe der Gl. [3] konkretere Aussagen über die Stabilität einer Lamelle gemacht werden sollen, dann ist es notwendig, den Anfangs- und Endzustand sowie die Art des Übergangs zu berücksichtigen. Bezeichnen wir die Dicke der Urlamelle mit d_1, die Zerreißdicke mit d_o, und nehmen wir einen kontinuierlichen Übergang von d_1 nach d_o unter Aufrechterhaltung der Planparallelität an, dann erhalten wir durch Integration von Gl. [3] die gesamte Existenzzeit, die Lebensdauer*) T, die die Lamelle auf Grund der Abfließwirkung erreicht.

$$T_{AB} = 12 \frac{\eta_A}{\varrho_A - \varrho_B} \frac{l}{g} \int_{d_o}^{d_1} \Delta d / d^3$$

$$= 6 \frac{\eta_A}{\varrho_A - \varrho_B} \frac{l}{g} \left(\frac{1}{d_0^2} - \frac{1}{d_1^2} \right)$$

*) Man ist leider oft gezwungen, den grammatikalisch unsinnigen Plural anzuwenden. Der Ausdruck hat sich aber so eingebürgert, daß dieses Übel in Kauf genommen werden muß.

Wenn keine nachträgliche Belastung der Urlamelle durch Dehnung o. dgl. erfolgt, kann man immer

$$d_1 > 4 d_0$$

setzen und den Subtrahenden in der Klammer vernachlässigen ($d_1 \geqq 4 d_o$: Fehler in $T \leqq 6$ %). Für die Lebensdauer gilt dann in guter Näherung

$$T_{AB} = 6 \frac{\eta_A}{\varrho_A - \varrho_B} \frac{l}{g d_0^2} \qquad [4]$$

und, wenn die Lamelle mit der Vertikalen einen genügend kleinen Winkel α bildet,

$$T_{AB} = 6 \frac{\eta_A}{\varrho_A - \varrho_B} \frac{l}{g \cos \alpha \, d_0^2}. \qquad [4a]$$

Nach Gl. [4a] geht T_{AB} nach unendlich, wenn entweder cos α oder die Dichtedifferenz $\varrho_A - \varrho_B$ sehr klein wird. Aus der Definition der Lebensdauer geht hervor, daß in diesen beiden Fällen nicht etwa eine unendlich große Lebensdauer resultiert, sondern daß die Abfließwirkung gegenüber den anderen stabilitätsvermindernden Einflüssen zu vernachlässigen ist.

Für beide Fälle lieferte J. Plateau eine gewisse experimentelle Bestätigung. Das von ihm verwendete Olivenöl bildete Lamellen, die in Luft ($\varrho_B \sim 0$) 0,2 s (§ 247), in einer alkoholischen Lösung gleicher Dichte ($\varrho_B = \varrho_A$) aber bis zu einer Stunde haltbar waren (§§ 218—224). Die dabei erzielte Erhöhung der Lebensdauer um etwa vier Zehnerpotenzen kann als Beweis dafür angesehen werden, daß die Abfließwirkung in normalen Fällen ($\varrho_B < \varrho_A$) einen überragenden Einfluß auf die Stabilität besitzt. J. Plateau hat allerdings immer nur den Einfluß des Auftriebs im Grenzfall $\varrho_B = \varrho_A$ und niemals die Änderung der Grenzflächenspannung durch das Medium berücksichtigt. — Bei einer in einem Ring ausgespannten Seifenlamelle von 7 cm Durchmesser hat J. Plateau die Lebensdauer in vertikaler Stellung ($\alpha = 0°$) und in horizontaler Stellung ($\alpha = 90°$) gemessen (§ 309). Die in letzterem Falle zutage tretende Erhöhung der Lebensdauer (25 s gegenüber 13 s) bestätigt zwar nur dem Sinne nach die Winkelabhängigkeit in Gleichung [4a], man muß aber beachten, daß sich hier immer die Saugwirkung der Abfließwirkung überlagert.

Die Feststellung, daß die Dicke der Urlamelle d_1 nicht in die Gleichung für die Lebensdauer eingeht, ist für die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse und die weitere Erforschung dieses Gebietes von großer Wichtigkeit, da die Dicke der Urlamelle erfahrungsgemäß vom Herstellungsverfahren abhängig und stärkeren individuellen Schwankungen unterworfen ist. Leider ist im Falle der undurchsichtigen Quecksilberlamellen die Zerreißdicke d_o nicht direkt meßbar, so daß eine Bestätigung der Theo-

rie hier nur auf einem indirekten Wege erfolgen kann.

In der Physik der festen Körper wird schon seit G. Quincke ein Volumenanteil und ein Grenzflächenanteil der Festigkeit unterschieden. Die Tatsache, daß die Kohäsion von Flüssigkeiten größenordnungsmäßig an die der festen Körper heranreicht, berechtigt uns, diese Unterscheidung auch bei der Behandlung der Festigkeitseigenschaften von Flüssigkeiten durchzuführen.

Die für das Zerreißen kritische Belastung P spalten wir in zwei Komponenten auf:

$$P = a \cdot Q + \sigma_{AB}\, U$$

Dabei bedeuten Q und U Querschnitt und Umfang des Belastungskörpers; a und σ_{AB} sind Materialkonstanten. Die Gesamtfestigkeit F ist definiert als kritische Belastung je Querschnittseinheit.

$$F = \frac{P}{Q} = a + \sigma_{AB}\frac{U}{Q}$$

In unserem Falle ergibt sich unter der selbstverständlichen Voraussetzung $d \ll 1\,\mathrm{cm}$

$$F = a + \frac{2\,\sigma_{AB}}{d} \qquad [5]$$

Diese Gleichung führt zu einer unangenehmen Konsequenz. Wenn d sehr klein wird (etwa von molekularen Dimensionen), nimmt F unvorstellbar hohe Werte an. (Die absolute Größe von a spielt bei kleinem d keine große Rolle.) A. Joffé (18) beseitigte diese Schwierigkeit im Falle der Festkörper durch eine Zusatzbedingung, deren Diskussion aber hier zu weit führen würde. Wir begrenzen einfach den Anwendungsbereich der Gl. [5], indem wir dem kleinstmöglichen Dickenwert d_o einen Maximalwert der Festigkeit $F_{\max}$ zuordnen. Diese Maßnahme ist insofern willkürfrei, als P und F von vornherein als kritische Größen definiert sind.

$$F_{\max} = a + 2\,\sigma_{AB}/d_0$$
$$Z_A = F_{\max} - a = 2\,\sigma_{AB}/d_0 \qquad [6]$$

Die Differenz $F_{\max} - a = Z$ nennen wir die Zerreißfestigkeit der Lamelle und kennzeichnen die Lamellenflüssigkeit durch einen Index (z. B. Z_{Hg}). Inwieweit diese kohäsive Größe bzw. deren Komponenten molekulartheoretisch abgeleitet oder mit anderen Flüssigkeitseigenschaften in Beziehung gesetzt werden können, ist noch unklar.

Es handelt sich dabei aber zweifellos um ein Maß für die molekularen Attraktionskräfte, denn die Tatsache des Reißens besagt nichts anderes, als daß die äußeren Kräfte die Molekularkräfte überwunden haben. Über den gewöhnlich mit dem Ausdruck „Zerreißfestigkeit" erläuterten Begriff des „negativen Drucks" von Flüssigkeiten breitet sich trotz der in der letzten Zeit wiederaufgenommenen Untersuchungen (19) immer noch ein derartiges Halbdunkel aus, daß eine Diskussion der möglicherweise existierenden Zusammenhänge mit der Lamellen-Zerreißfestigkeit Z kaum zur Klärung der Situation beitragen würde. Im Falle des Quecksilbers insbesondere steht überhaupt noch kein Vergleichsmaterial zur Verfügung. M. Berthelot, der den „negativen Druck" bei einer großen Anzahl von Flüssigkeiten nachgewiesen hat, schreibt resigniert: „Le mercure est le seul liquide avec lequel je n'ai pas réussi, tant en présence de l'air que dans le vide".

Hier wird die Zerreißfestigkeit Z in Analogie zu der Zerreißfestigkeit der Festkörper gesetzt. Sie ist ähnlich wie bei R. Fürth (24) von vornherein als meßtechnische Größe definiert, für deren Brauchbarkeit lediglich eine gute Reproduzierbarkeit der Meßwerte entscheidend ist. Sie unterscheidet sich von der Zerreißfestigkeit einer Flüssigkeit in Masse vermutlich in der gleichen Weise, wie sich die Festigkeit eines dünnen Fadens oder einer Folie von der Zerreißfestigkeit des massiven Festkörpers unterscheidet. Der Vergleich ist nicht ganz zutreffend, da bei den Festkörpern die Kristallstruktur und die Art des Gefüges einen großen Einfluß auf die makroskopischen Festigkeitseigenschaften haben.

Mit Hilfe von Gl. [6] ist es jetzt möglich, d_o aus Gl. [4] zu eliminieren. Wir erhalten dann für die Lebensdauer T_{AB}:

$$T_{AB} = \frac{3}{2}\,\frac{\eta_A}{\varrho_A - \varrho_B}\,\frac{l}{g\cos\alpha}\,\frac{Z_A{}^2}{\sigma_{AB}{}^2} \qquad [7]$$

Der Anwendungsbereich dieser Gleichung ist wegen der Überspannung in den oberen Lamellenteilen auf Lamellen geringer Höhe ($h = l\cos\alpha$) beschränkt. Das geht aus folgender Betrachtung hervor. In der Abb. 1 ist außer der Belastung durch das Gewicht P auch die Belastung durch das Eigengewicht P_L der Lamelle zu berücksichtigen. In den obersten Lamellenelementen beträgt die Gesamtbelastung

$$P + P_L\,,$$

während sie in den untersten Lamellenelementen, auf die sich die Rechnung bisher beschränkte, nur P beträgt. Die oberen Lamellenteile sind daher stets, gleichgültig wie die Lamelle gestaltet ist, stärker gespannt als die unteren. Wir wollen diesen Begriff der Überspannung, der auf Überlegungen von J. W. Gibbs zurückgeht, exakt zu formulieren versuchen. Messungen sind bisher noch nicht durchgeführt worden.

Die Spannung in den unteren Elementen ist gleich der Grenzflächenspannung der Flüssigkeit σ_{AB}. Die Überspannung sei $\Delta\,\sigma_{AB}$, die Spannung in den obersten Lamellenteilen mithin $\sigma_{AB} + \Delta\,\sigma_{AB}$. Da die obersten und die untersten Lamellenelemente beliebig klein sein können, ist die durch die Überspannung hervorgerufene Kraft $\mathfrak{K}_1$ entgegengesetzt gleich dem Gewicht $\mathfrak{K}_2$ der ganzen Lamelle. Für die ebene Lamelle (Abb. 13) gilt daher bei Benutzung der oben erläuterten Symbole:

$$\mathfrak{K}_1 = \mathfrak{K}_2$$

$$\Delta\sigma_{AB}\,2\text{ cm} = 1\text{ cm} \cdot d \cdot l \cdot (\varrho_A - \varrho_B)\,g\cos\alpha \quad [8]$$

Diese Gleichung liefert den aktuellen Wert der Überspannung bei der Einsetzung der aktuellen Werte von d und l.

C. V. Boys (34) hat auf Grund ähnlicher Überlegungen den aktuellen Wert der Überspannung einer 1,5 m hohen Seifenlamelle zu rund $^1/_5 = 20\%$ der Oberflächenspannung abgesehätzt. Die Dicke bestimmte er aus der Farbe der Lamelle. Lösungen kapillaraktiver Substanzen bilden Lamellen, die nach J. W. Gibbs ihre Spannung durch Konzentrationsänderungen innerhalb weiter Grenzen der Belastung anpassen können. Die bisher noch nicht berücksichtigte Tatsache, daß auch homogene Lamellen eine geringe Überspannung ertragen können, ist u. E. eine wichtige Voraussetzung für ihre Existenzfähigkeit.

Uns interessiert aber weniger der aktuelle als der maximale Wert der Überspannung, da dieser eine Funktion der molekularen Attraktionskräfte und somit für eine betreffende Flüssigkeit charakteristisch ist. Diesen erhält man, wenn man in Gl. [8] an Stelle der aktuellen Dicke die Zerreißdicke d_o und für $l\cos\alpha$ die bei der betreffenden Flüssigkeit in einem bestimmten Medium überhaupt erreichbare ($T_{AB} \to 0$) maximale Lamellenhöhe h einsetzt.

$$T_{AB} \to 0: \quad \lim \frac{\Delta\,\sigma_{AB}}{\sigma_{AB}} = \frac{h\,(\varrho_A - \varrho_B)\,g}{Z_A} \quad [9]$$

Von erheblich größerem experimentellen Interesse wäre es allerdings, den kritischen Wert der Überspannung zu kennen, der die Gültigkeit der Gl. [7] begrenzt. Es handelt sich hier um zwei Größen, von denen mindestens eine zur vollständigen Charakterisierung der Lamellenstabilität einer bestimmten Flüssigkeit in einem bestimmten Medium erforderlich ist.

Wegen des Fehlens exakter Meßmethoden und -ergebnisse lassen sich verschiedene Flüssigkeiten in dieser Beziehung nur dann vergleichen, wenn man die naheliegende Annahme der Konstanz des Limeswerts für alle reinen Flüssigkeiten macht. Die bei den Vorversuchen festgestellte Tatsache, daß der maximale Durchmesser von Nitrobenzol- und Tetrachlorkohlenstoffkalotten in Wasser bedeutend größer ist als in Luft, befindet sich dann qualitativ in Übereinstimmung mit der Theorie. Vergleicht man andererseits Quecksilber- und Wasserlamellen in ein und demselben Medium, z. B. Luft ($\varrho_B \approx 0$), dann folgt nach Gl. [9], daß Wasserlamellen eine etwa fünfmal größere Höhe erreichen können als Quecksilberlamellen. Diese Aussage wird durch die experimentellen Befunde hinreichend gut bestätigt. Reines Quecksilber bildet etwa 1—1,5 cm hohe Kalotten, während Wasser 10 cm hohe Kalotten zu bilden imstande ist. In welcher Weise die Gl. [8] bei der Anwendung auf Lamellenkalotten modifiziert werden muß, ist allerdings noch unklar. Wir werden am Anfang des nächsten Kapitels etwas näher darauf eingehen. Wenn das für Quecksilber erhaltene Ergebnis auch mit einer großen Unsicherheit behaftet ist, so ist es doch plausibel, daß bei den Quecksilberkalotten mit einer effektiven Höhe von $\sim 0{,}1$ cm der Überspannungseffekt vernachlässigt werden kann.

Eine experimentelle Nachprüfung der für ebene Lamellen gültigen Gl. [7] erscheint unmöglich, da ebene Lamellen stets durch konkave Randwülste begrenzt sind, deren Saugwirkung sich in unkontrollierbarer Weise der Abfließwirkung überlagert. Wie bereits auf S. 113 erwähnt, unterliegt die Lamellenkalotte aber keiner Saugwirkung, sofern sie auf einer Flüssigkeit aufsitzt.

Zur Abschätzung der Größenordnung, in der die Abfließ-Lebensdauer einer Lamellenkalotte liegt, kann man sich eine halbkugelförmige Lamelle durch eine zylinderförmige Lamelle von gleichem Radius und gleicher Höhe $\bar{r}$ ersetzt denken (Abbildung 14).

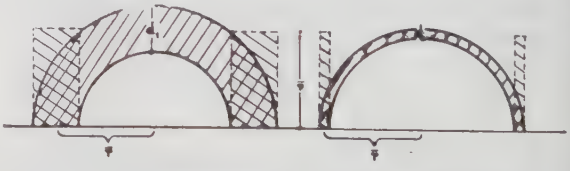

Abb. 14. Zur Abschätzung der Lebensdauer einer halbkugelförmigen Lamelle (Anfangsform und Endform)

Das Gesamtvolumen und der untere Abfließquerschnitt sind in beiden Fällen gleich*). Der Unterschied liegt hauptsäch-

*) Es handelt sich dabei um einen Kanal mit ringförmigem Querschnitt, der eigentlich eine gesonderte Behandlung erfordert. Da es sich aber nur um eine rohe Abschätzung handelt, ist die Anwendung der Gl. [10] gerechtfertigt.

lich darin, daß sich der Abfließquerschnitt in der Lamellenhalbkugel von unten nach oben zu verringert. Der aus dieser Abschätzung entspringende Wert für die Lebensdauer wird also voraussichtlich über dem Wert für die halbkugelförmige Lamelle liegen, wenn man in beiden Fällen die gleichen Voraussetzungen über den Verlauf des Abfließvorgangs macht. Beim Einsetzen der Werte

$$l = \bar{r}$$

$$\cos \alpha = 1$$

in Gl. [7] ergibt sich für die Lebensdauer des Lamellenzylinders:

$$T_{AB} = \frac{3}{2} \frac{\eta_A}{\varrho_A - \varrho_B} \frac{\bar{r}}{g} \frac{Z_A^2}{\sigma_{AB}^2} \qquad [10]$$

Eine in erster Näherung gültige Lösung für die halbkugelförmige Lamelle haben F. H. Constable und S. Reizi (20) gegeben. Unter denselben Voraussetzungen wie bei der ebenen Lamelle fanden sie nach Behandlung des Problems in Kugelkoordinaten eine Lösung für den Fall $\lim \Theta \to 0$, die bei Verwendung der in vorliegender Arbeit benutzten Symbole folgende Form hat:

$$T = \frac{3 \eta r}{g \varrho d_0^2} \qquad [11]$$

Wenn diese Gleichung unter Berücksichtigung aller Volumenelemente der halbkugelförmigen Lamelle aufgestellt worden wäre, würde jede Abweichung von der Halbkugelform eine Korrektur erforderlich machen. Die Tatsache, daß diese Gleichung nur für kleine Werte des Azimuts Θ, d. h. unter Berücksichtigung der Scheitelumgebung aufgestellt worden ist, berechtigt uns aber, sie auch auf den Fall der Lamellenkalotte anzuwenden. Aus der a. a. O. gegebenen Ableitung geht hervor, daß für r der Krümmungsradius und nicht etwa der Basishalbmesser oder die effektive Höhe der Kalotte einzusetzen ist.

Wir erweitern den Anwendungsbereich der Gl. [11], die in dieser Form offenbar nur für eine Lamelle ohne merklichen Dampfdruck im Vakuum gilt, eliminieren d_o mittels Gl. [6] und erhalten für die Lebensdauer in einem beliebigen Medium B

$$T_{AB} = \frac{3}{4} \frac{\eta_A}{\varrho_A - \varrho_B} \frac{r}{g} \frac{Z_A^2}{\sigma_{AB}^2}, \qquad [12]$$

d. h. einen halb so großen Wert wie bei der rohen Abschätzung. Die Gl. [12] legen wir bei den Berechnungen im folgenden Kapitel zugrunde.

V. Deutung der Meßergebnisse

F. H. Constable und S. Reizi (20) haben die Proportionalität $T \sim r$ nach einer nicht näher angegebenen Methode experimentell geprüft und die Feststellung gemacht, daß diese Proportionalität nur bis zu einem bestimmten Maximalwert von r, der im Fall des von den Verfassern benutzten Öls, über das keine näheren Angaben vorliegen, bei etwa 0,5—0,6 cm liegt, angenähert erfüllt ist*). Nach Überschreitung dieses Maximalwerts geht die Lebensdauer sehr schnell gegen Null, die Gl. [11] ist vom Wendepunkt ab offenbar nicht mehr anwendbar (Abb. 15). Diese Tatsache versuchen die Verfasser durch Unregelmäßigkeiten im Abfließvorgang zu erklären. Eine plausiblere Erklärung erhält man bei Betrachtung der erweiterten Gl. [12], wenn man den Überspannungseffekt in den oberen Lamellenteilen berücksichtigt. A. Dupré u. a. haben bereits vor sehr langer Zeit nachgewiesen, daß die Grenzflächenspannung einer Lamelle von deren Krümmung unabhängig ist.

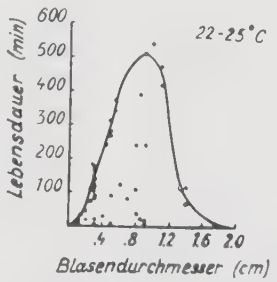

Abb. 15. Die Lebensdauer von Lamellenkalotten aus Öl in Luft in Abhängigkeit vom Blasendurchmesser (nach F. H. Constable und S. Reizi)

Wegen der stärkeren mechanischen Spannung der oberen Lamellenteile entsteht aber zusätzlich in meridionaler Richtung ein Spannungsgradient, der infolge der umgekehrten Proportionalität von σ^2 und T stabilitätsverringernd wirkt, von einer bestimmten, kritischen Höhe ab kommensurabel in Erscheinung tritt und schließlich zu einem Grenzwert der Existenzfähigkeit bzw. der überhaupt erreichbaren Kalottenhöhe führt. Man kann auf Grund des auf S. 115 erläuterten Zusammenhangs den Sachverhalt dadurch charakterisieren, daß man jedem Breitenkreis

*) Da in der genannten Arbeit mehrere Druckfehler enthalten sind, ist zu befürchten, daß bei der rechnerischen Auswertung, die nicht ganz klar ist, ebenfalls Druckfehler unterlaufen sind.

eine andere, der dort herrschenden Spannung σ_φ entsprechende Zerreißdicke d_φ zuordnet. Da die Stabilität der ganzen Kalotte durch die am meisten beanspruchte Zone bestimmt wird, ist der Spannungsgradient von geringerer Bedeutung als der Maximalwert der Überspannung bzw. der Zerreißdicke. Beim Auftreten eines Spannungsgradienten merklicher Größe erhält gerade die für das Anreißen infolge der Abfließwirkung in erster Linie in Frage kommende Scheitelumgebung den größten Wert der Zerreißdicke. Da man in diesem Falle selbst bei homogener Verteilung der Flüssigkeitspartikel nicht mehr von einer homogenen Lamelle reden kann, ist es zweckmäßig, den Anwendungsbereich der Gl. [7] und [12] für jede einzelne Flüssigkeit von vornherein zu begrenzen.

Wir können nun daran gehen, die Meßergebnisse des vorigen Kapitels mit Hilfe von Gl. [12] auszuwerten. In dieser Gleichung sind nur drei Variable vom Medium abhängig. Wir prüfen also die Beziehung

$$T_{AB} \sim \frac{1}{(\varrho_A - \varrho_B)\,\sigma_{AB}^2},$$

indem wir die Lebensdauer linear auf der Abszisse und das im Nenner stehende Produkt logarithmisch auf der Ordinate auftragen. Da die Dichte der flüssigen Medien in den meisten Fällen $\sim 0{,}8$ g cm^{-3} beträgt, deckt sich das Diagramm weitgehend mit dem Diagramm in Abb. 12. Bei vielen spezifisch schweren Flüssigkeiten ist jedoch festzustellen, daß sie jetzt nicht mehr so stark von der mittleren Ausgleichenden ab-

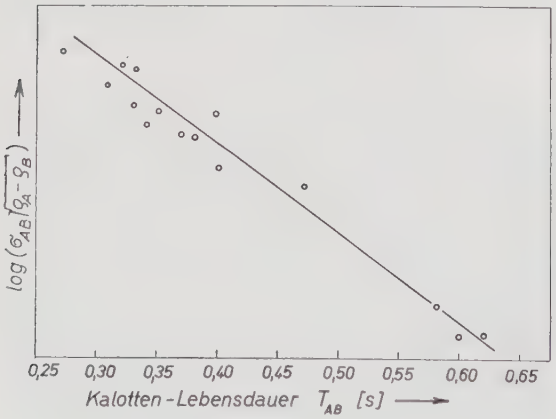

Abb. 16

weichen, eine Tatsache, die für die Richtigkeit der Theorie spricht. Errechnet man mittels Gl. [12] den Wert der Zerreißfestigkeit von Quecksilberlamellen Z_A aus den gemessenen Lebensdauern und den bekannten Flüssigkeitskonstanten, so stellt man fest, daß die Konstanz dieses Wertes überraschend gut ist (Tab. 2). Der maximale Fehler beträgt etwa 7 %, der mittlere Fehler 3,9 %. Die Fehlerabschätzung liefert einen Größtfehler von 8,5 % in Z_A.

Das experimentelle Ergebnis bestätigt also die im theoretischen Teil postulierte Unabhängigkeit der Zerreißfestigkeit vom Medium. Nach Gl. [6] folgt daraus, daß die Zerreißdicke d_σ in verschiedenen Medien verschieden groß ist, eine Tatsache, deren direkte experimentelle Nachprüfung an anderen Flüssigkeitslamellen z. B. mit Hilfe interferometrischer Methoden sehr lohnend sein dürfte. Die organischen Flüssigkeiten haben nämlich gegen andere, mit diesen nicht mischbare Flüssigkeiten zum Teil höhere, zum Teil niedrigere Grenzflächenspannungen als gegen ihren eigenen Dampf.

Die eingangs erwähnten, älteren Ansichten über den Einfluß der Grenzflächenspannung und der Viskosität auf die Lamellenstabilität erfahren durch die obigen Darlegungen eine gewisse Korrektur und Ergänzung. Die hier als entscheidend zu betrachtende Größe Z stellt offenbar eine kohäsive Materialkonstante dar, die ganz allgemein das mechanische Verhalten einer Flüssigkeit bestimmt, wenn deren Grenzfläche groß ist gegenüber ihrem Volumen. Sie dürfte demnach auch eine Rolle bei dem Verhalten dünner Schmierfilme spielen. Die Untersuchungen von A. Marcelin (21) und L. Ubbelohde (22), die die dynamische und statische Tragfähigkeit von Ölen gemessen haben, weisen darauf hin. Die von W. B. Hardy zur Charakterisierung des Schmiervermögens reiner Flüssigkeiten eingeführte Kenngröße (value A) ist begrifflich mit der Größe Z verwandt. Auch die Stabilität von Emulsionen hängt von der Zerreißfestigkeit der Zwischenlamellen ab. Die von T. Tachibana (23) festgestellte Symbasie zwischen Schmiereignung und Schutzkolloidwirkung kann in diesem Zusammenhange von Bedeutung sein. Freilich ist zu erwarten, daß die Größe Z bei inhomogenen Lamellen mit Gibbsscher Grenzflächenkonzentration und besonders bei Lamellen kolloider Lösungen eine sehr komplexe Form annimmt.

Der Begriff „Zerreißfestigkeit von Flüssigkeitslamellen" ist von R. Fürth (24) eingeführt, seitdem aber u. W. nicht mehr verwendet worden. Seine experimentellen Methoden zur Bestimmung der Grenz-

flächenspannung des Quecksilbers sind sehr originell und verdienten weiter verfolgt zu werden. Im Rahmen dieser Arbeit interessiert nur das Ergebnis. Für die Zerreißfestigkeit von Quecksilberlamellen bei 18° C gibt R. Fürth als unteren Grenzwert

$$p = 1{,}5 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}^2$$

an. Ein Vergleich dieses Wertes mit dem in vorliegender Arbeit auf ganz anderem Wege erhaltenen Werte der Zerreißfestigkeit von Quecksilberlamellen

$$Z_{Hg} = 3{,}85 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}^2$$

kann nur mit Vorbehalt erfolgen. Eine Diskrepanz liegt insofern nicht vor, da R. Fürth seinen Wert ausdrücklich als unteren Grenzwert bezeichnet hat.

Wenn man zum Vergleich die von J. Plateau nach ähnlichen, aber primitiveren Methoden erhaltenen, in Abb. 1 graphisch aufgetragenen Kalotten-Lebensdauern reiner Flüssigkeiten der Berechnung der Zerreißfestigkeit nach Gl. [12] zugrunde legt, dann ergeben sich folgende Werte (r=0,5cm):

Tabelle 3

Zerreißfestigkeit der von J. Plateau untersuchten reinen Flüssigkeiten

Flüssigkeit A	Medium B	Z_A [dyn/cm²]
Wasser	Luft mit eigenem	$1{,}4 \cdot 10^5$
Glycerin	Dampf gesättigt	$0{,}10 \cdot 10^5$
Schwefelsäure	„	$0{,}41 \cdot 10^5$
Salpetersäure	„	$0{,}30 \cdot 10^5$
Milchsäure	„	—
Essigsäure	„	$0{,}10 \cdot 10^5$
Äthylalkohol	„	$0{,}10 \cdot 10^5$
Benzol	„	$0{,}17 \cdot 10^5$
Äthylenchlorid	„	$0{,}20 \cdot 10^5$
Chloroform	„	$0{,}21 \cdot 10^5$
Diäthyläther	„	$0{,}15 \cdot 10^5$
Schwefelkohlenstoff	„	$0{,}28 \cdot 10^5$

Die Auswahl der Bezugswerte bedingt, daß die in der Tabelle aufgeführten Werte obere Grenzwerte sind. Die „wirklichen" Werte im Sinne der Gl. [12] dürften jedoch nur wenig und zwar sämtlich in der gleichen Richtung von den angegebenen Werten abweichen. Wir ergänzen die Tab. 3 durch die Werte, die sich aus den auf S. 103 angegebenen durchschnittlichen Lebensdauern der Nitrobenzol- und Tetrachlorkohlenstoff-Kalotten mit 0,7 cm Krümmungsradius nach Gl. [12] errechnen, und finden das experimentelle Ergebnis Z_A = const wiederum bestätigt, obwohl die Meßgenauigkeit bei diesen Vorversuchen nicht sehr viel größer war als bei J. Plateau.

Tabelle 4

Flüssigkeit A	Medium B	$T_{AB}[s]$	Z_A[dyn/cm²]
Nitrobenzol	Luft	0,4	$0{,}09 \cdot 10^5$
Nitrobenzol	Wasser	7,0	$0{,}10 \cdot 10^5$
Tetrachlorkohlenstoff	Luft	0,4	$0{,}09 \cdot 10^5$
Tetrachlorkohlenstoff	Wasser	0,5	$0{,}11 \cdot 10^5$

Aus der Gegenüberstellung läßt sich schon jetzt erkennen, daß das reine Quecksilber eine weitaus höhere Zerreißfestigkeit besitzt als das Wasser und die anderen, von J. Plateau untersuchten Flüssigkeiten, deren Werte innerhalb einer Größenordnung verhältnismäßig eng beieinander liegen. Das ist insofern befriedigend, als die Werte für den Binnendruck der genannten Flüssigkeiten im Verhältnis ähnlich aufeinander folgen, wenn auch, wie auf S. 115 bereits angedeutet, die Beziehung zwischen Zerreißfestigkeit und anderen kohäsiven Größen vorläufig noch nicht exakt formuliert werden kann. Es handelt sich aber offenbar bei beiden Größen um quantitative Maßstäbe für die gewöhnlich unter dem Sammelbegriff Kohäsion zusammengefaßten Anziehungskräfte zwischen den einzelnen Flüssigkeitspartikeln.

Auf Grund der gewonnenen Erkenntnisse lassen sich jetzt auch die im Kap. II diskutierten Befunde qualitativ erklären. Die in der Abb. 1 zutage tretende Symbasie von Kalottenlebensdauer und Viskosität ist damit zu begründen, daß die Zerreißfestigkeiten der betreffenden Flüssigkeiten etwa in ein und derselben Größenordnung liegen und die Dichten und Oberflächenspannungen auch nur wenig voneinander abweichen. Nach Gl. [12] muß in diesen Fällen die Viskosität, die bei den betrachteten Flüssigkeiten innerhalb von drei Größenordnungen variiert, ganz roh den regulierenden Faktor darstellen.

Die Ergebnisse bei den wäßrigen Rohrzuckerlösungen lassen sich auf Grund derselben Gl. [12] so deuten, daß die Lamellenlebensdauer bei annähernder Konstanz von Oberflächenspannung und kinematischer Viskosität hauptsächlich durch die Zerreißfestigkeit bestimmt ist. Es erhebt sich jetzt die Frage, auf Grund welcher Tatsache bei der etwa 25%igen Lösung die Zerreißfestigkeit und die Abweichung von der theoretisch geforderten Dampfspannung ein Maximum erreichen. Es soll gleich von vornherein darauf aufmerksam gemacht werden, daß eine Diskussion der Unterschiede zwischen direkt gemessenem und indirekt gemessenem osmotischem Druck

eine kritische Erörterung sämtlicher methodischer Einzelheiten voraussetzen und den Rahmen vorliegender Arbeit weit überschreiten würde. Hier muß der Hinweis genügen, daß zwischen beiden Methoden insofern eine Analogie besteht, als die gesättigte Dampfschicht über der Oberfläche der Lösung eine ideale semipermeable Membran darstellt.

Rein phänomenologisch ist die Abweichung in Abb. 4 so zu erklären, daß die Dampfspannung in dem fraglichen Bereich kleiner ist, als es nach dem Raoultschen Gesetz im Hinblick auf die übrigen Konzentrationsgebiete zu erwarten wäre. G. Tammann (25) ist auf diese Art von Abweichung im letzten Kapitel seiner Monographie näher eingegangen und hat eine Formel vorgeschlagen, die auf Lösungen von Elektrolyten und Nichtelektrolyten bei allen Konzentrationen angewendet werden kann, deren Gültigkeit aber bisher noch nicht nachgeprüft werden konnte.

$$p = p_1 (1 - x) \exp \gamma \, \Delta K$$

p = Dampfdruck der Lösung
p_1 = Dampfdruck des reinen Lösungsmittels
x = Molenbruch des Gelösten
γ = Konstante
ΔK = Differenz der inneren Drucke von Lösung und Lösungsmittel

Im Falle unendlicher Verdünnung wird $\Delta K = 0$ und die Gleichung geht in die Raoultsche Gleichung über. Wenn diese Gleichung uneingeschränkt gelten würde und für alle Konzentrationen $\Delta K = 0$ wäre, würde die Gerade CB die Dampfdruckkurve im binären System AB darstellen (Abb. 17, l. c. Abb. 26).

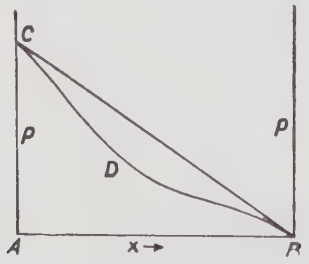

Abb. 17

Wenn aber ΔK positive Werte hat und sich mit der Konzentration vom inneren Drucke K_1 bis K_2 der unvermischten Komponenten ändert, indem der Wert $K_1 + \Delta K$ durch ein Maximum geht (Abb. 18, l. c. Abb. 27), so wird sich der Dampfdruck auf der Kurve CDB ändern. Dieser Kurvenverlauf CDB entspricht der experimentellen Dampfdruckkurve im System Wasser-Rohrzucker von 0,5—1,0 Mol Rohrzucker/1000 g H_2O. Die maximale Abweichung von der theoretisch geforderten Geraden in Abb. 4 und Abb. 26 der Tammannschen Monographie bedeutet, daß der Zuwachs des inneren Drucks bei dieser

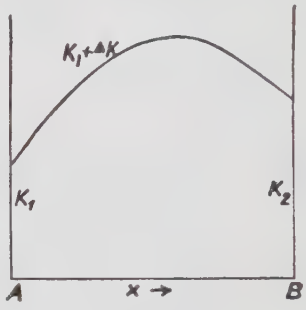

Abb. 18

Konzentration ein Maximum bildet. Diese Abweichungen von den Dampfdruckgesetzen sind nach J. D. van der Waals (26) nicht auf die Wechselwirkung zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes zurückzuführen, wie es zu verschiedenen Malen versucht worden ist (u. a. von Wo. Ostwald*), sondern auf die Molekularattraktion zwischen dem gelösten Stoff (in diesem Falle Rohrzucker) und dem Lösungsmittel (Wasser), die in der Regel sowohl bei Elektrolyten wie auch bei Nichtelektrolyten größer ist als die Molekularattraktion im Lösungsmittel. Da, wie wir bereits auf S. 115 festgestellt haben, eine enge Beziehung zwischen den molekularen Anziehungskräften und der Zerreißfestigkeit besteht, ist damit auch das Maximum der Lamellenstabilität bei der etwa 25%igen Rohrzuckerlösung zu erklären. Es bedeutet keine Überanspruchung der bereits existierenden Vorstellungen, wenn man annimmt, daß die Rohrzuckermoleküle bei dieser Konzentration mit den vorhandenen Wassermolekülen nicht nur eine energetisch besonders stabile, sondern auch eine sterisch bevorzugte Konfiguration bilden. Die Frage nach der stöchiometrischen Zusammensetzung der Hydrate ist aber noch nicht eindeutig entschieden, so daß auf

*) Wo. Ostwald und K. Mündler (28) sind aber trotz dieser falschen Vorstellung gestützt auf umfangreiches, experimentelles Material zu Schlüssen gelangt, die direkten Bezug zu dem Sachverhalt in Abb. 4 haben (in der betreffenden Arbeit steht an Stelle des Ausdrucks p/c irrtümlich der reziproke Wert).

diese interessanten Fragen nicht näher eingegangen werden kann [s. z. B. A. Findlay (27)].

Stöchiometrische Hydrate spielen aber ohne Zweifel bei der Zerreißfestigkeit der von C. W. Foulk ebenfalls untersuchten Schwefelsäurelamellen eine ausschlaggebende Rolle. Die von ihm erhaltene Schaumhöhenkurve zeigt fast denselben alternierenden Verlauf wie die Schmelzkurve, während sich alle anderen Eigenschaften dieser Elektrolytlösung (so auch die Viskosität) im ganzen Konzentrationsbereich stetig ändern und nur z. T. bei extremen Mischungsverhältnissen Unstetigkeitsstellen aufweisen.

Die Erhöhung der Zerreißfestigkeit bei maximaler Hydratation ist bereits von D. L. Talmud (29) zur Erklärung des Stabilitätsmaximums einer speziellen Art von inhomogenen Lamellen postuliert worden. Allerdings spielen bei D. L. Talmud so viele Nebeneffekte eine Rolle, daß der eigentliche Kern (auch darstellungsmäßig) nicht scharf genug in Erscheinung tritt. Darauf ist wohl die ablehnende, sachlich unbegründete Kritik von N. K. Adam zurückzuführen. Es lassen sich jedenfalls mit Hilfe dieses Prinzips auch die Ergebnisse von F. Schütz (30) an Alkoholen und die Ergebnisse von O. Bartsch (31) an Alkoholen und Fettsäuren einer befriedigenden Erklärung zuführen. Vor einer quantitativen Nachprüfung oder Vergleichung müßten jedoch erst die Herstellungsmethoden normiert und die Ergebnisse in eine allgemeingültige Form gebracht werden.

Unsere Kenntnisse über den Mechanismus, der für die Differenz zwischen statischer und dynamischer Oberflächenspannung verantwortlich ist, sind leider trotz der wertvollen experimentellen Beiträge von R. Pallasch immer noch sehr begrenzt. Wir können aber auf Grund der gewonnenen Erkenntnisse eine kinetische Deutung für die von C. W. Foulk bei Rohrzuckerlösungen wie auch bei Elektrolytlösungen festgestellte Koinzidenz (Abb. 2) geben, ohne zusätzliche Annahmen ad hoc einzuführen.

Die Neubildung einer Grenzfläche erfordert bekanntlich eine Orientierung der in der Nähe dieser Grenzfläche befindlichen Flüssigkeitspartikeln. Diese Orientierung erfolgt ganz allgemein gesprochen dadurch, daß die an dem Vorgang beteiligten Partikeln gegeneinander und gegen die nichtbeteiligten Partikeln verschoben werden. Im Konzentrationsgebiet mit optimaler Hydratation sind die Bindungskräfte der Partikeln untereinander so stark, daß die Orientierung eine bedeutend längere Zeit erfordert als in den übrigen Konzentrationsgebieten. Das bedeutet aber nichts anderes, als daß Lösungen mit extrem großer Zerreißfestigkeit einen großen Unterschied zwischen dem in einer bestimmten Zeit nach der Neubildung gemessenen Werte der Oberflächenspannung und dem statischen Endwert, mit anderen Worten, eine kleine Geschwindigkeit der Oberflächenspannungserniedrigung aufweisen. Der für einen analogen Fall geprägte Begriff der „Mikrozähigkeit" ließe sich hier vorteilhaft anwenden, jedoch kann auf diese etwas abseits liegenden Fragen nicht näher eingegangen werden. Es ist aber anzunehmen, daß diese Erscheinungen nicht auf wäßrige Lösungen beschränkt sind.

Bevor wir diese Betrachtungen abschließen, machen wir auf eine unerklärliche Stabilitätserhöhung aufmerksam, die J. Plateau im Rahmen seiner Kalottenuntersuchungen gefunden hat und die durch die vorangegangenen Ergebnisse einer plausiblen Deutung zugeführt werden kann. Die Äthylalkohol- und Essigsäurekalotten Plateaus hatten in der vom Wasserdampf befreiten, mit dem eigenen Dampf gesättigten Atmosphäre eine maximale Lebensdauer von 1,3 s bzw. 0,8 s (Abb. 1). Bei freiem Luftzutritt trat jedoch keine Verringerung der Lebensdauer ein, wie es bei allen reinen Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck infolge der Verdunstung der Lamellenflüssigkeit der Fall ist, sondern eine Erhöhung auf das 8fache bzw. $2^1/_2$fache. Bei freiem Luftzutritt findet eine Absorption des Wasserdampfs in den obersten Schichten der Flüssigkeit und der Flüssigkeitslamelle statt. Beide Flüssigkeiten sind äußerst hygroskopisch, die Absorption verläuft also sehr energisch. Die in den obersten Schichten gebildeten Hydrate vermindern nicht nur den Dampfdruck, sondern sie haben vor allem eine Erhöhung der Zerreißfestigkeit zur Folge, so daß die Lamellenlebensdauer unter sonst gleichen Umständen größer ist als in der trockenen Atmosphäre. Wie man aus den Meßergebnissen von F. Schütz (30) erkennen kann, ist die Konzentrationsabhängigkeit der Lamellenlebensdauer von wäßrigen Alkohollösungen vom gleichen Typus wie die von wäßrigen Rohrzuckerlösungen. Bei den wäßrigen Äthylalkohol-

lösungen befindet sich das Maximum bei einer Konzentration von 52 %, d. h. etwa bei derselben Konzentration, bei der man wegen der maximalen Kontraktion die Existenz eines Trihydrats vermutet. Einen ähnlichen Kurvenverlauf muß man nach den Untersuchungen von O. Bartsch (31) bei den wäßrigen Essigsäurelösungen annehmen. Die von G. Tammann behandelte Abweichung stellt offenbar ein charakteristisches Merkmal der meisten nichtidealen Lösungen dar.

Die beiden zuletzt angeführten Flüssigkeiten bilden offenbar Lamellen, die sich von den verhältnismäßig einfach aufgebauten Rohrzuckerlamellen nicht sehr viel unterscheiden. Es würde aber eine Mißachtung sämtlicher hier zugrunde gelegter Voraussetzungen bedeuten, wenn man z. B. das Verhalten von Eiweißlamellen oder den vom Verfasser entdeckten Stabilitätsexzeß bei Alkylsulfonatlösungen, der die Herstellung von Kugelblasen bis 1,80 m Durchmesser erlaubt*), auf ähnliche Weise zu erklären versuchte. Es ist vorläufig noch nicht abzusehen, in welcher Weise sich bei den technischen Schaumlösungen Gibbssche Grenzflächenadsorption und kolloidchemische Effekte dem hier allein zur Diskussion stehenden Grundvorgang überlagern.

Die Theorie der optimalen Solvatation ist hier nur deswegen auf verschiedene Erscheinungen angewendet worden, um den entscheidenden Einfluß der molekularen Anziehungskräfte auf die Lamellenstabilität herauszustellen. Es handelt sich offenbar um ein heuristisches Prinzip, das mit den bereits existierenden Vorstellungen von G. Tammann, J. D. van der Waals u. a. in Übereinstimmung steht, und es gestattet, die verschiedenartigsten Phänomene einfach aufgebauter Flüssigkeitslamellen unter einheitlichen Aspekten zu betrachten.

VI. Die Stabilität unsymmetrischer Lamellen

Die bisherigen Überlegungen gelten für Lamellen, die durch zwei gleichartige Grenzflächen begrenzt sind. Es sind aber auch Lamellen experimentell herzustellen, die durch zwei verschiedene Grenzflächen begrenzt sind. Derartige Lamellen sind bisher noch nicht beschrieben worden. Bei gasgefüllten Nitrobenzol- und Tetrachlorkohlenstoffkalotten unter Wasser, die durch derartige „unsymmetrische" Lamellen gebildet werden, ist eine ganz enorme Stabilität festzustellen. Die Lebensdauer einer luftgefüllten Nitrobenzolkalotte unter Wasser betrug in einem Falle 42 d, d. h. sie ist um mehr als 5 Zehnerpotenzen größer als die einer gleichen Blase, die innen mit Wasser gefüllt ist. Es handelt sich hierbei um keine Einzelerscheinung, sondern den Effekt zeigen alle bisher untersuchten, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten außer Quecksilber.

Gasgefüllte Blasen mit unsymmetrischen Lamellen sind auch gegen mechanische Einwirkungen wie Erschütterungen, Berührungen, Stöße usw. weitgehend unempfindlich, ihr Volumen nimmt aber mit der Zeit ab. Hier liegt die Vermutung nahe, daß die bei dieser unsymmetrischen Anordnung auftretenden Grenzflächenpotentiale zur momentanen Ausbildung einer äußerst stabilen Lamelle führen, die keiner Abfließwirkung mehr unterliegt. Daß die Lebensdauer in diesen Fällen überhaupt begrenzt ist, ist nur durch Diffusion des eingeschlossenen Gases durch die Lamellenwand zu erklären. Damit steht die experimentelle Feststellung in Einklang, daß die Lebensdauer ceteris paribus um so größer ist, je größer der Anfangsdurchmesser ist.

Unter der Voraussetzung

$$d = \text{const}$$
$$p_i - p_a = \text{const} > 0$$

ist zu erwarten, daß bei einer halbkugelförmigen Lamelle die Verringerung des Radius in der Zeiteinheit dem aktuellen Wert des Radius umgekehrt proportional ist. Die experimentelle Nachprüfung der Konstanz der „Diffusionsdicke" dürfte wegen der veloidischen Deformation der größeren Blasen (s. S. 123) mit erheblichem Rechenaufwand verbunden sein (Guldinsche Regel).

Die Tatsache, daß unsymmetrische Quecksilberlamellen keine größere Lebensdauer haben als die symmetrischen Quecksilberlamellen, ist hier deswegen von Interesse, da erstere bei den teilweise mit Gas gefüllten kugelförmigen Quecksilberblasen wahrscheinlich, bei den nur mit Gas gefüllten Blasen mit Sicherheit vorhanden sind. Eine Deutung der beachtlichen Stabilität kugelförmiger Quecksilberblasen ist also auf dieser Grundlage nicht möglich.

*) Unveröffentlicht.

VII. Die Erhöhung der Zerreißfestigkeit von Quecksilberlamellen

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Zerreißfestigkeit von Lamellen aus reinem Quecksilber unabhängig von der Art des beiderseitigen Mediums ist und $3{,}85 \cdot 10^5$ dyn/cm² bei 20° C beträgt. Die Auswertung der Versuchsergebnisse von J. Plateau ergibt, daß sie größer ist als die Zerreißfestigkeit aller anderen, bisher untersuchten reinen Flüssigkeiten. Trotzdem ist die Stabilität von Quecksilberlamellen extrem gering, eine Tatsache, die aus einer für die Abfließzeit unter vereinfachten Annahmen aufgestellten Formel hervorgeht. Die anfängliche Vermutung, daß das wäßrige Medium oder die unsymmetrische Grenzflächenanordnung ebenso, wie es bei vielen anderen Flüssigkeiten der Fall ist, eine beträchtliche Erhöhung der Stabilität bewirkt, hat sich somit nicht bestätigt.

Der im nächsten Kapitel beschriebene Prozeß der Bildung kugelförmiger Quecksilberblasen ist mit einer außerordentlichen Beanspruchung der Lamelle verbunden. Es ist daher verständlich, daß die Bildung kugelförmiger Blasen bei den oben beschriebenen Versuchen nur in den allerseltensten Fällen erfolgte, obwohl der Ansatz dazu, nämlich die Bildung von 1 bis 1,5 cm hohen Veloiden oft zu beobachten war, wenn das Medium völlig aus dem Steigrohr verdrängt war und die Blasenerzeugung nur durch das Druckgas bewirkt wurde. Die gelegentliche Bildung dieser kugelförmigen Blasen, die selten einen Durchmesser > 1 cm haben, muß besonders günstigen Umständen zugeschrieben werden. Die Bildungswahrscheinlichkeit war in Medien mit kleiner Grenzflächenspannung (Essigsäure, Methyljodid) etwas größer, eine Tatsache, die auf die unter diesen Umständen geringere Zerreißdicke und die entsprechend größere Ergiebigkeit der Urlamelle zurückzuführen ist. Sämtliche Abänderungen des Verfahrens führten weder zur Erhöhung der Bildungswahrscheinlichkeit, noch zur Vergrößerung des Blasendurchmessers. Auch die von R. M. Sutton (32) empfohlene Ammonchloridlösung erwies sich als unwirksam. Durch Senkung der Grenzflächenspannung allein ist in keinem Fall die enorme Stabilität der Hofmannschen Blasen zu erreichen. Darauf haben schon Wo. Ostwald und A. Steiner (3) bei der Diskussion der Melsensschen Entdeckung hingewiesen: „Auch wenn man für diese Blasenbildung oberflächenaktive Verunreinigungen des Hg heranziehen wollte, ist es nicht wahrscheinlich, daß diese den σ-Wert z. B. auf den des Wassers herabsetzen würden". Die kleinste bisher gemessene Grenzflächenspannung liefert das am Schluß der Tab. 2 aufgeführte Medium. Lösungen kapillaraktiver Substanzen (Fett, Seifen, Öle usw.) erwiesen sich nicht nur als unwirksam, sondern sogar als schädlich. Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen wurde daher jede Berührung mit dem Finger und mit ungereinigten Geräten sorgsam vermieden.

Während es also offenbar unmöglich ist, aus reinem Quecksilber kugelförmige Blasen reproduzierbar herzustellen, gelingt dies unter Umständen bei Verwendung von fettfreiem, technischem Quecksilber oder von Quecksilber, das längere Zeit in Weichglasbehältern gestanden hat. Da ein derartiges Quecksilber oft mit einer grauen Haut bedeckt ist, tauchte die Vermutung auf, daß diese Schlacke der eigentliche Grund für die Steigerung der Festigkeit ist. Diese Vermutung wird durch das systematische Anwachsen der Blasenlebensdauern bei zunehmender Verunreinigung des Quecksilbers bestätigt (siehe S. 110). Die Messungen von K. Schütt (10) liefern den eindeutigen Beweis, daß unreines, an der Luft gealtertes Quecksilber in der Oberfläche eine Schubfestigkeit aufweist, die in der Größenordnung der Schubfestigkeit fester Körper liegt. Auch die Festigkeitseigenschaften von bei gewöhnlicher Temperatur festen Metallen werden durch oberflächliche Oxydhäute nicht gemindert, sondern erhöht. R. Roscoe (33) berichtet, daß die kritische Scherfestigkeit von oberflächlich oxydierten Cadmium-Einkristallen etwa zehnmal größer ist als die oberflächenreiner Kristalle der gleichen Art (120 g/mm² gegenüber 13,7 g/mm²).

Ein wesentlicher Umstand zwingt uns aber, von dieser auf den ersten Blick so plausiblen und durch Experimente hinreichend gestützten Erklärungsgrundlage abzugehen. Kugelförmige Quecksilberblasen sind nämlich „leuchtende Kugeln von reinem Silber, von vollendeter Form und Politur" [C. V. Boys (34)] und weisen nicht die geringste Trübung auf, selbst wenn sie aus einer schlackenbedeckten Quecksilberoberfläche entstanden sind. Bei Betrachtung der nach dem Reißen der Blase aufgefangenen Quecksilbermenge kann man sich jedoch von der starken Ver-

unreinigung des Quecksilbers überzeugen. Mitunter werden sogar schwarzbraune, dünne Plättchen von der reißenden Blase tangential abgeschleudert. In jedem Falle aber wird das aufgefangene Quecksilber sofort oder nach einiger Zeit trübe und schwerflüssig und läßt an der Gefäßwand Spuren zurück. Analytisch wurden in einer Quecksilberprobe, die sich zur Herstellung von Blasen als ganz besonders geeignet erwies, Blei, Silber und Spuren von Eisen nachgewiesen. Dieselben Schwermetalle konnten auch in dem nach dem Reißen der Blasen aufgefangenen Quecksilber nachgewiesen werden, sie waren also auch in den Lamellen enthalten. Die daraufhin unternommenen Versuche, die Qualität des reinen Quecksilbers für den beabsichtigten Zweck durch Zugabe von Schwermetall-Amalgamen und Amalgamgemischen in verschiedenen Konzentrationen zu verbessern, schlugen alle fehl.

Daraus wurde geschlossen, daß die Verunreinigungen, die die Zerreißfestigkeit des Quecksilbers erhöhen, nichtmetallischer Art sind und in dem Quecksilber so gelöst oder dispergiert werden, daß sein metallischer Glanz nicht verloren geht. Dafür befand sich in der Literatur nur ein einziger Anhaltspunkt, obwohl diese Tatsache u. E. der Hauptgrund für die sattsam bekannten Schwierigkeiten bei der Reinigung des Quecksilbers ist. Es ist zwar experimentell bewiesen, daß Quecksilber in vielen Flüssigkeiten, so auch in flüssigem Phosphor, kolloide Dispersionen liefert, aber die Möglichkeit einer Dispergierung nichtmetallischer Substanzen in Quecksilber ist bisher noch nicht in Erwägung gezogen worden.

Im Jahre 1883 teilte C. Barfoed (35) in einer Fußnote eine merkwürdige Beobachtung mit, die seitdem nicht mehr verfolgt worden ist, die aber mit dem Diskussionsgegenstand in enger Beziehung steht. C. Barfoed gelang es, in einem Mörser nacheinander Quecksilberoxyd, Quecksilberjodid und Schwermetalloxyde, von denen er besonders das Bleioxyd PbO hervorhebt, mit überschüssigem Quecksilber bis zur salbenartigen Konsistenz zu verreiben. Bei weiterer Zugabe von Quecksilber zeigte das Produkt ein Verhalten, wie es zur damaligen Zeit von keinem anderen Gemisch und keiner anderen Dispersion bekannt war. Das mit den Fremdstoffen angereicherte Quecksilber bildete zunächst ebenso bewegliche und glänzende Kugeln wie reines Quecksilber. Bei stärkeren oder längere Zeit einwirkenden mechanischen Erschütterungen verlor aber die Kugel nach und nach ihren Silberglanz und ihre Beweglichkeit und umhüllte sich schließlich ebenso mit einem schwarzen Pulver, wie sich eine Kugel reinen Quecksilbers mit gepulverten Substanzen irgendwelcher Art umhüllt. Nach dem Herausdrücken aus dieser Hülle erhielt man wieder eine glänzende und leicht bewegliche Kugel, die bei wiederholter Erschütterung von neuem ein schwarzes Pulver ausschied usf. usf. Nach monatelangem Stehen war keine Entmischung oder sonstige Veränderung dieses verunreinigten Quecksilbers festzustellen. Das Experiment ließ sich so oft wiederholen, daß zum Schluß keine Fremdstoffe mehr in der Probe enthalten waren.

Die Versuche von C. Barfoed können wir nur so deuten, daß auf mechanischem Wege eine kolloide Dispergierung des Fremdstoffes in dem Quecksilber erfolgte. Das Produkt war offenbar sehr stabil, denn monatelanges Stehenlassen änderte nichts an seinem Zustand. Bei stärkeren Erschütterungen trat jedoch ebenso, wie es von anderen kolloiden Dispersionen — insbesondere bei Einwirkung starker Zentrifugalkräfte — bekannt ist, eine Teilkoagulation ein, die zu der erwähnten Fremdstoffausscheidung führte. Durch fortgesetzte Erschütterungen konnte schließlich die gesamte kolloide Phase fraktionsweise ausgeschieden werden. Die Beibehaltung des oberflächlichen Metallglanzes und die Abscheidung schwarzbrauner Plättchen beim Reißen von Quecksilberblasen sprechen dafür, daß es sich bei „aktivem" Quecksilber auch um eine kolloide Dispersion von unbekannten Fremdstoffen in Quecksilber handelt. Damit wäre gleichzeitig eine Erklärungsgrundlage für die außerordentlich große Maximalhöhe und die um schätzungsweise eine Zehnerpotenz gesteigerte Zerreißfestigkeit der Lamellen aus aktivem Quecksilber gefunden. In vielen vergleichenden Untersuchungen hat sich nämlich herausgestellt, daß der kolloide Zustand einen weitaus größeren Einfluß auf die Schaumbeständigkeit hat als beispielsweise die Kapillaraktivität.

Die Versuche von C. Barfoed wurden im Rahmen dieser Arbeit wiederholt*) und

*) Eine Porzellan-Kugelmühle mit Motorantrieb lieferte selbst nach 220 Betriebsstunden keine Ergebnisse. Offenbar spielt bei dem Verfahren von C. Barfoed der freie Zutritt des Luftsauerstoffs eine Rolle.

bestätigt gefunden. Reines Quecksilber, das mit 10 Gewichtsprozenten einer auf diese Weise hergestellten Bleioxydsalbe vermischt war, erlaubte nach Überschichtung mit Wasser und Einleiten von Luft die Herstellung von Kugelblasen mit maximal 3,2 cm Durchmesser und etwa 30%iger Bildungswahrscheinlichkeit. Als Kriterium für die Brauchbarkeit einer aktivierten Quecksilberprobe kann die Entwicklung von dichtem, mehrschichtigem und relativ beständigem Schaum unter Wasser betrachtet werden. Die Qualität nahm aber mit der Zeit ab, die Lösung konnte nur bis zu einem gewissen Grade durch erneute Zugabe der Bleioxydsalbe reaktiviert werden. Sämtliche Versuche, den Aktivator durch Zugabe anderer Stoffe zu stabilisieren, verliefen erfolglos. Das eben beschriebene Verfahren der mechanischen Aktivierung ermöglichte zwar eine vom Zufall weitgehend unabhängige Herstellung kugelförmiger Quecksilberblasen, aber im großen und ganzen befriedigte es nicht. Es erschien wünschenswert, den kolloiden Zustand unter Optimalbedingungen durch eine chemische Reaktion in der flüssigen Phase ähnlich wie bei der Herstellung kolloider Schwefellösungen aus $Na_2S_2O_3$-Lösungen oder dergleichen herbeizuführen.

Auf die Aufzählung der mit dieser Zielrichtung durchgeführten Experimente soll hier verzichtet werden. Sie verliefen zum größten Teil erfolglos und führten auch nicht zu neuen Erkenntnissen. Lediglich Bleiamalgam in einer Konzentration von 0,5—1% lieferte bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkali-Amalgam nach längerem Durchleiten von Luftsauerstoff unter Wasser ein aktiviertes Quecksilber, das die mühelose Herstellung von Kugelblasen mit einem Durchmesser bis zu 4 cm erlaubte. Die physikalischen Vorgänge bei der Aktivierung sind noch völlig unklar. Es kann vorläufig nur vermutet werden, daß ein schwachsolvatisiertes Additionsprodukt eines höherwertigen Metalloxyds mit dem Mercurooxyd dabei eine Rolle spielt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß das instabile Quecksilberperoxyd die Rolle des höherwertigen Metalloxyds übernehmen kann.

Die Qualität des auf chemischem Wege aktivierten Quecksilbers nahm zwar auch mit der Zeit ab, aber ein geringer Zusatz von Alkali-Amalgam, nach stärkerer Erschöpfung auch ein Zusatz von Bleiamalgam und erneutes Durchleiten von Luft unter lebhafter Umwälzung genügten für die Reaktivierung. Sehr wichtig ist die Abätzung der Quecksilberoberfläche mit 5%iger Salpetersäure nach der Aktivierung. Da sich ein großer Überschuß an Luftsauerstoff als schädlich erwies, wurde wieder Stickstoff als Druckgas für die Blasenerzeugung benutzt. Da Kalium-Amalgam keine Vorzüge erkennen ließ, wurde das billigere Natrium-Amalgam verwendet.

Damit war ein handhabungssicheres Verfahren gefunden, das mit verhältnismäßig geringem Aufwand an Zeit und Material eine jederzeit reproduzierbare Herstellung von kugelförmigen Quecksilberblasen erlaubte. Sämtliche im folgenden beschriebenen Versuche wurden mit chemisch aktiviertem Quecksilber durchgeführt.

VIII. Die Bildungsweise kugelförmiger Quecksilberblasen

Als einziger hat J. Plateau eine Erklärung für die Bildung kugelförmiger Quecksilberblasen gegeben. Er kommentiert die Entdeckung von L. H. F. Melsens (36) folgendermaßen (§ 331): „Es ist leicht einzusehen, daß die zur Quecksilberoberfläche aufsteigenden Lufttropfen eine kugelschalenförmige Lamelle mit nach oben nehmen und sich nicht auf die Bildung von Lamellenkalotten beschränken. Jeder Lufttropfen bleibt auch nach der Bildung einer Quecksilberkalotte noch dem Auftrieb unterworfen. Dieser Auftrieb läßt ihn den von der Quecksilberhaut in entgegengesetzter Richtung wirkenden Kapillardruck überwinden. Die Quecksilberhaut, deren Zerfall durch die Kohäsion verhindert wird, ist so gezwungen, ihre Entwicklung fortzusetzen und schließlich den Lufttropfen vollständig zu umhüllen*)". J. Plateau hat demnach angenommen, daß die von L. H. F. Melsens erzeugten Blasen vollständig mit Luft gefüllt sind.

Die von L. H. F. Melsens erhaltenen Blasen hatten ebenso wie die von C. V. Boys einen Maximaldurchmesser von 1,5 Zentimeter. Mit dem aktivierten Quecksilber, dessen Präparierung im vorigen Kapitel beschrieben wurde, ließen sich im besten Falle kugelförmige Quecksilberblasen mit einem Durchmesser bis zu 4 cm herstellen. Es wurde nach dem in einer vorangegangenen Mitteilung (37) empfohlenen Verfahren gearbeitet, nach dem wahlweise zum Teil oder völlig mit Gas gefüllte Blasen hergestellt werden können. Die in der Mitteilung erwähnte Stoßplatte wird bei guter

*) Übersetzung des Verfassers.

Qualität des Quecksilbers und geringer Wasserhöhe entbehrlich. Das von L. H. F. Melsens angegebene Verfahren ist wegen der damit verbundenen starken Turbulenz nicht zu empfehlen. Ebenso wie bei der Herstellung von Quecksilberkalotten ist nämlich auch hierbei in der ersten Phase eine quasistatische Erzeugung anzustreben; die Bildungswahrscheinlichkeit wird im Gegensatz zur Lebensdauer (s. Kap. IX) durch starke Turbulenz verringert. Anschwellende Strahlimpulse mäßiger Stärke und eine geringe Höhe des Quecksilber- und Wasserspiegels (3—5 mm bzw. 1,5—5 cm) haben eine Bildungswahrscheinlichkeit größer als 90 % zur Folge. Da die Zerreißfestigkeit von Lamellen aus aktiviertem Quecksilber immer noch bedeutend geringer ist als die von Seifenlamellen, scheiden viele der sonst gebräuchlichen Methoden wegen der geringen Bildungswahrscheinlichkeit aus. Es handelt sich hauptsächlich um Methoden, bei denen die Lamelle stärker als unbedingt notwendig gedehnt oder in Schwingungen versetzt wird, die aber infolge statistischer Schwankungen auch hier und da zum Erfolg führen können. Wir sind nicht gewillt, diese mehr oder weniger auf dem Zufall basierenden Methoden als normal zu bezeichnen, zumal Mißbildungen (Ballastblasen, Doppelblasen usw.) hierbei die Regel sind.

Die Bildung kugelförmiger Quecksilberblasen kann mit dem Auge nicht verfolgt werden, da sich der Vorgang in Bruchteilen einer Sekunde abspielt. Kinematographische Aufnahmen erlaubten es aber, die einzelnen Phasen des Bildungsprozesses zu trennen. Bei der Aufnahme der in den Abb. 19 und 20 gezeigten Serien wurden zwei Kunstgriffe angewendet. Das Quecksilber wurde erstens ganz schwach aktiviert, damit die Blasen sofort nach ihrer Entstehung reißen. Damit war es möglich, den Alterungs- und Reißprozeß unmittelbar auf den Bildungsprozeß folgen zu lassen und in einer kurzen Bildserie mit diesem gleichzeitig darzustellen. Ferner wurde das Verfahren für diesen Fall automatisiert, indem der Ansaugstutzen der (nicht betätigten) Wasserstrahlpumpe über ein Wassermanometer direkt mit dem Nadelventil der Stickstoffflasche verbunden wurde. Der Gasdruck wurde so einreguliert, daß sich etwa alle 30 Sekunden eine ausschließlich mit Stickstoff gefüllte, kugelförmige Quecksilberblase bildete. Bei Änderung dieser speziellen Versuchsbedingungen ändert sich nichts an der Bildungsweise. Es muß allerdings betont werden, daß die Herstellung von Kugelblasen ganz allgemein nicht nur nach anderen Methoden, sondern auch nach anderen als den im folgenden beschriebenen Prinzipien (z. B. nach dem Prinzip der Zylinderabschnürung) erfolgen kann.

Die erste Phase des Bildungsprozesses zeigen die Abb. 19a und 20a. Es wird zuerst die aus dem vorangegangenen Teil bekannte Quecksilberkalotte gebildet, die aber hier mit Gas anstatt mit Flüssigkeit gefüllt ist. Solange die Blase klein ist, unterscheidet sie sich kaum von einer mit Flüssigkeit gefüllten Blase, bei weiterem Aufblasen weicht sie aber mehr und mehr von der nach G. L. van der Mensbrugghe zu erwartenden Kugelgestalt ab. In Abb. 19b und 20c nimmt sie unter dem Einfluß der Grenzflächenspannung und des Auftriebs eine Gleichgewichtsform an, die wir Veloid nennen, da sie an ein vom Winde geblähtes Segel erinnert.

Der sich jetzt anschließende Prozeß der Blasenbildung muß als ein dynamischer Prozeß behandelt werden. Die Massenträgheit spielt dabei eine ausschlaggebende Rolle. Vergrößert man nämlich das Veloid durch sehr langsame oder schrittweise Gaszuführung, dann bleibt es in jeder Phase des Prozesses infolge der gleichmäßigen Dehnung aller Lamellenelemente sich selbst ähnlich, und es findet keine Bildung kugelförmiger Blasen statt. Wenn man aber durch einen anschwellenden Impuls die Lamellenfigur in Richtung der Rotationsachse dehnt, können die auf der Flüssigkeitsoberfläche haftenden Kapillarwülste und die Seitenwände nicht der Bewegung folgen: das Veloid wird gewissermaßen von innen „ausgebeult", es erhält stärkere Krümmungen und beginnt sich einzuschnüren, da eine Rückkehr in die erfahrungsgemäß relativ stabile Veloidform infolge des fortdauernden Impulses nicht mehr möglich ist. Wie J. Plateau (§ 368) ausdrücklich betont hat, ist das Einschnürungsphänomen nicht auf zylindrische Figuren beschränkt, sondern es tritt bei allen Flüssigkeitsfiguren auf, deren eine Dimension groß ist im Verhältnis zu den beiden anderen.

Um die Einschnürungsgeschwindigkeit zu erhöhen, gibt es zwei Möglichkeiten. Wenn man das bereits eingeschnürte deformierte Veloid in Schwingungen versetzt, dann schreitet die Einschnürung bedeutend schneller fort, als wenn das instabile Gebilde im Ruhezustand verharrt.

Dieselbe Beobachtung wurde bei Parallelversuchen mit zylindrischen Lamellen aus Alkylsulfonatlösung gemacht. Es wurde dabei nach dem von J. Plateau (§ 236) angegebenen Verfahren gearbeitet, das in den vergangenen Jahren stärkere Beachtung gefunden hat. Bei Lamellenzylindern geringen Durchmessers ($2r < 20$ cm) war die Abschnürungsgeschwindigkeit genügend groß. Die Blasenbildung erforderte dabei keine Hilfsmaßnahmen. In dem Maße, wie der Durchmesser vergrößert wurde, mußte jedoch gegen Ende des Prozesses eine Erschütterung den Einschnürungsprozeß beschleunigen. J. Plateau hat übrigens in einem anderen Zusammenhang die Feststellung gemacht, daß im Ruhezustand die Abschnürungsgeschwindigkeit auf den halben Wert sinkt, wenn der Zylinderdurchmesser verdoppelt wird.

Bei dem Verfahren von L. H. F. Melsens werden die Schwingungen durch die Turbulenz des umgebenden Wassers hervorgerufen. A. W. Hofmann, der nach diesem Verfahren sehr erfolgreich gearbeitet hat, hielt sogar den Wasserdruck, d. h. die Strahlgeschwindigkeit für ausschlaggebend. Da eine starke Turbulenz aber gleichzeitig die Bildungswahrscheinlichkeit der Veloide herabsetzt, ist der Erfolg bei diesem Verfahren vom Zufall abhängig.

Eine vom eigentlichen Herstellungsprozeß getrennte Schwingungserzeugung mit Hilfe einer auf und ab gestoßenen Platte ist bei dem in der vorausgegangenen Mitteilung (37) beschriebenen Verfahren vorgesehen. Die Bildungswahrscheinlichkeit ist dabei größer als bei dem von L. H. F. Melsens angegebenen Verfahren. Da eine vollständige Trennung der beiden Prozesse auf diese Weise aber nicht gelingt und hohe Anforderungen an das Geschick des Experimentators gestellt werden, ist die Bildung der kugelförmigen Quecksilberblasen dabei immer noch weitgehend durch den Zufall bestimmt.

Die zweite Möglichkeit zur Erhöhung der Einschnürungsgeschwindigkeit besteht darin, daß man bei geringem Wasserstand (1,5—5 cm) arbeitet und die Abschnürung automatisch durch einen Schock beschleunigen läßt. Die Anwendung dieser Methode hat nicht nur eine mindestens 90%ige Ausbeute zur Folge, sondern es werden gleichzeitig auch die größten Exemplare erzielt. Das bedeutet, daß die Bildung der kugelförmigen Quecksilberblasen dabei unter optimalen Bedingungen erfolgt. Gewisse Aufschlüsse über die Vorgänge bei diesen Verfahren erhält man bei Betrachtung der Abb. 19c—e und 20d—f. Wenn das Veloid genügend groß geworden ist, durchstößt es nicht etwa die Wasseroberfläche, sondern es wölbt mit seinem Scheitel eine Wasserlamelle empor, die übrigens nach Beendigung des Prozesses auch noch den herausragenden Teil der kugelförmigen Blase bedeckt. Diese Emporwölbung bremst die Aufwärtsbewegung und plattet den Veloidscheitel ab. Der mechanische Schock überträgt sich auf alle Teile der Quecksilberlamelle und bewirkt eine rasche Abschnürung im unteren Teil der Lamellenfigur, während nach der Turbulenzmethode nur eine Abschnürung im mittleren Teil zu erzielen ist.

Der Schock erfüllt hierbei offenbar dieselbe Funktion wie die ruckartige, gegenläufige Bewegung, die bei dem Plateauschen Verfahren (§ 236) erfahrungsgemäß den größten Erfolg hat. Im einzelnen bedürfen beide Vorgänge aber noch der Klärung. J. Plateau empfiehlt übrigens für die von ihm benutzte Glyzerin-Seifenlösung nur „un petit ralentissement de vitesse"; der Grad der Erschütterung richtet sich augenscheinlich nach der Qualität der Lösung. An anderer Stelle vermutet J. Plateau eine Beziehung zwischen Abschnürungsgeschwindigkeit und Viskosität.

Es ist vielleicht notwendig darauf hinzuweisen, daß für die Durchführung des ganzen Prozesses ein bestimmter mittlerer Geschwindigkeitsbereich erforderlich ist. Da die Einschnürung des Veloids auf einem Trägheitseffekt beruht, darf eine bestimmte Mindestgeschwindigkeit nicht unterschritten werden. Andererseits kann bei sehr rascher Dehnung die Lamellendicke in der Scheitelumgebung bis auf die Zerreißdicke sinken, so daß ein vorzeitiges Reißen die Folge ist. Da jede Dehnung einer Lamelle eine Erhöhung der Grenzflächenspannung bewirkt, ist die Dehnungsgeschwindigkeit zweifellos durch die Elastizitätsgrenze, mit anderen Worten die kritische Überspannung der betreffenden Flüssigkeit begrenzt. In welcher Weise sich die u. U. vorhandenen Unterschiede zwischen dynamischer und statischer Grenzflächenspannung dabei bemerkbar machen, ist noch unklar. Man muß aber bei inhomogenen Lamellen stets damit rechnen, daß sich die Anpassung der Lamellenspannung an die Belastung in endlichen Zeiten vollzieht.

In Abb. 20h ist rein äußerlich die Ursache für das Reißen der Blase zu erkennen. Das aus den Lamellenwänden abfließende Quecksilber sammelt sich am unteren Pol in Form eines hängenden Tropfens. Dieser Tropfen deformiert nicht nur die Blase. Mit zunehmendem Alter der Blase und zunehmender Größe des Tropfens wächst gleichzeitig der Spannungsgradient in den mittleren und unteren Teilen der Blase. Die Überspannung in der Scheitelumgebung

Abb. 19a—h. Entstehung einer kugelförmigen Quecksilberblase von 4 cm Durchmesser (Medium innen: Stickstoff, Medium außen: Wasser)

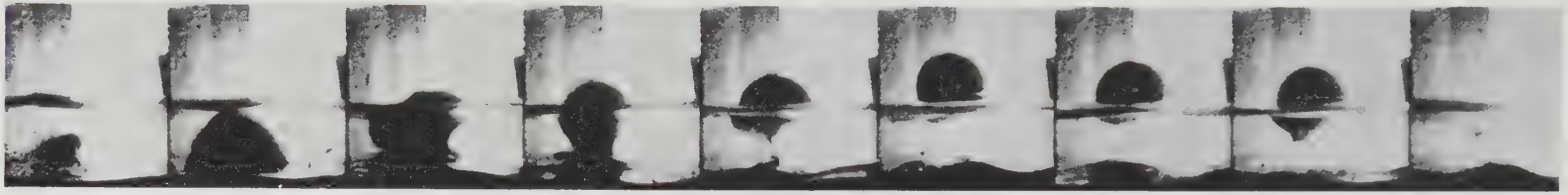

Abb. 20a—h. Entstehung einer kugelförmigen Quecksilberblase von 3,6 cm Durchmesser (Medium innen: Stickstoff, Medium außen: Wasser)

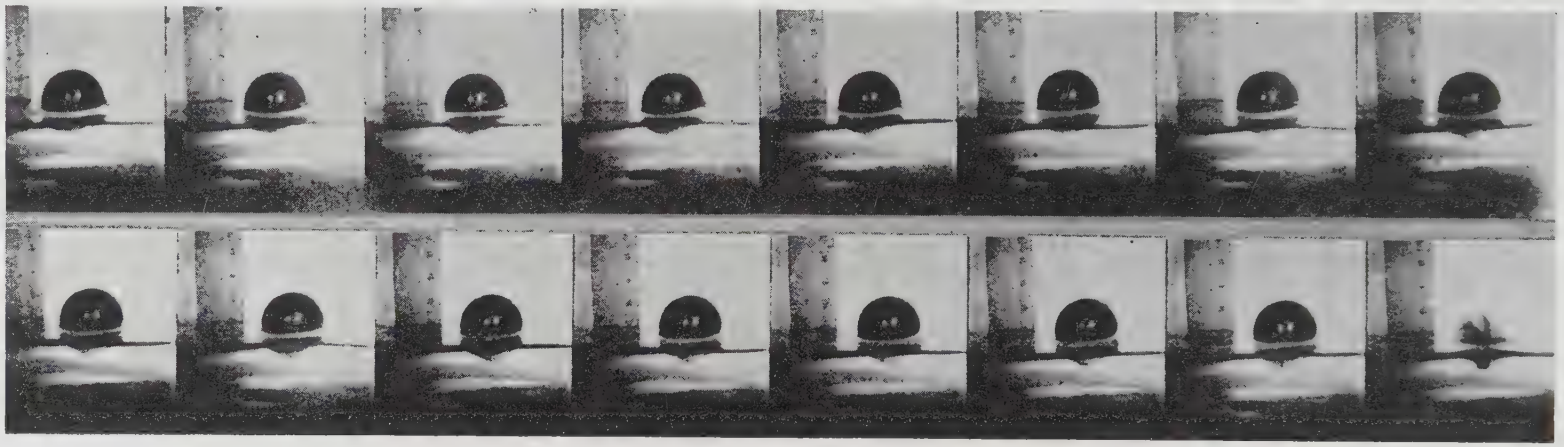

Abb. 21a—q. Alterung einer kugelförmigen Quecksilberblase von 2,6 cm Durchmesser

bleibt zwar dieselbe, aber die gesamte Blase wird gegen mechanische Beanspruchungen immer empfindlicher. Abb. 21a—q zeigt denselben Vorgang bei einer Blase aus stärker aktiviertem Quecksilber.

Bei den nur durch Zufall zu erhaltenden und schwer isolierbaren sinkenden Blasen gehen dem Reißvorgang in den meisten Fällen drei Phasen voraus, die in der Abb. 23 schematisch dargestellt sind.

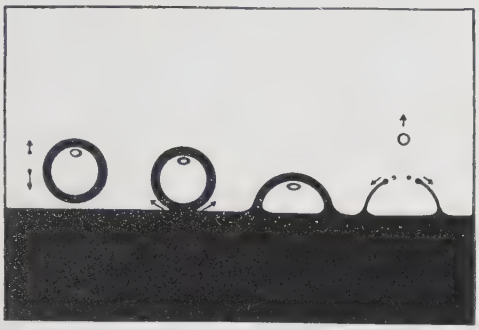

Abb. 23. Vier Endphasen einer sinkenden Quecksilberblase (schematisch)

Die auf das Quecksilber zurücksinkende Blase bildet zunächst zwischen der unteren Polumgebung und dem Quecksilberspiegel eine Wasserlamelle. Erst wenn diese Lamelle unter dem Gewicht der Blase zerfallen ist, kann in der zweiten Phase Koaleszenz stattfinden. In ähnlicher Weise wird die Koaleszenz von Tropfen und Blasen (z. B. in Emulsionen) durch die Existenz der Zwischenlamellen, deren Dauer unter sonst gleichen Umständen von der Zerreißfestigkeit abhängt, verzögert. An der Koaleszenzstelle tritt wegen der außerordentlich starken Krümmung ein Kapillardruck beträchtlicher Größe auf, der die momentane Verwandlung in eine Quecksilberkalotte bewirkt (dritte Phase). Die Quecksilberkalotte steht also hier am Anfang und am Ende des ganzen Prozesses. Nach dem Reißen wird der u. U. eingeschlossene Lufttropfen frei*) und steigt nach oben.

Daß sinkende Blasen beim Reißen manchmal kein Gas freigeben, hat bereits L. H. F. Melsens beobachtet. Man muß daraus schließen, daß das eingeschlossene Gas keinen integrierenden Bestandteil der kugelförmigen Quecksilberblase darstellt, sondern nur deren Auftrieb im umgebenden Medium bestimmt. Trägt man graphisch das relative Gasvolumen (y) gegen die Lamellendicke (x) mit dem Blasenradius als Parameter auf, so erhält man eine Schar von Geraden, die vom Koordinatennullpunkt ausgehen und das Gebiet der schwimmenden Blasen von dem der sinkenden Blasen abgrenzen. Sämtliche Kugelblasen ohne Gaseinschluß liegen dann auf der Abszisse.

*) Die schematische Darstellung gibt insofern nicht die richtigen Verhältnisse wieder, als der Lufttropfen infolge der Massenträgheit des umgebenden Wassers erst lange Zeit nach dem Reißen emporzusteigen beginnt. Die Lamelle ist übertrieben stark gezeichnet.

IX. Einige Beobachtungen über den Reißvorgang

Bei einigen kinematographischen Serien dieser Art fiel das Ende der Belichtungszeit eines Bildes in die Reißzeit der betreffenden Kugelblase (s. Abb. 19h und 21q). Diesem Zufall war es zu verdanken, daß auf dem letzten Bild die dem Schließen der

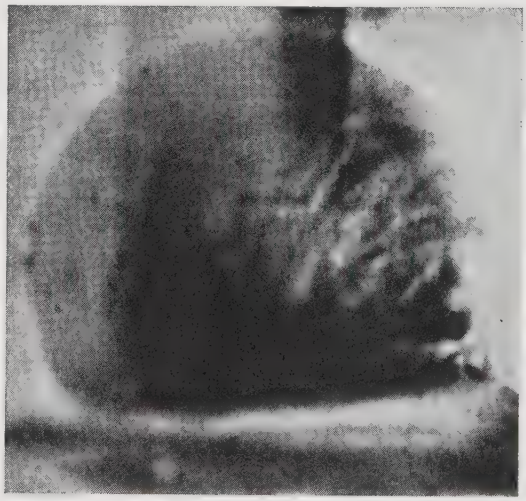

Abb. 22. Kinematographische Aufnahme während des Reißvorgangs

Blende voraufgegangene Phase des Reißprozesses sichtbar wurde. Abb. 22 zeigt eine Aufnahme der gleichen Art in stärkerer Vergrößerung. Die Bildfrequenz betrug in allen Fällen 16/s. Bei der versuchsweise durchgeführten Erhöhung der Bildfrequenz auf das Vierfache waren keine Doppelaufnahmen feststellbar, der Reißprozeß mußte also bei Kugelblasen von 3—4 cm in einer Zeit < 8 ms abgelaufen sein. Eine Besprechung der Einzelheiten erscheint wegen der geringen Schärfe dieser Bilder und der primitiven Aufnahmetechnik als zu gewagt. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß noch keine vergleichenden und quantitativen Messungen über den Reißvorgang vorliegen und daß trotz der aufklärenden Vorarbeiten

von A. Dupré (38) und J. Plateau (§§ 426 bis 428) heute immer noch allgemein die sicherlich uralte Ansicht von dem explosionsartigen Zerfall von Flüssigkeitslamellen vertreten wird.

Um einen tieferen Einblick in die Dynamik des Reißvorganges zu erhalten, wurden Blasen aus stärker aktiviertem Quecksilber mit der Schneide einer Rasierklinge angestochen und während des Reißprozesses im Lichte von zwei thyratrongesteuerten Hochspannungsblitzen*) auf einer ruhenden photographischen Schicht abgebildet. Es muß gleich von vornherein betont werden, daß die Bemühungen in dieser Richtung nicht zu dem gewünschten Erfolg geführt haben. Kugelförmige Quecksilberblasen sind für systematische Anfangsuntersuchungen denkbar ungeeignete Versuchsobjekte. Die Überspannung in den oberen Blasenteilen, der Abfließballast am unteren Pol sowie die veränderliche Qualität des aktivierten Quecksilbers bedingen starke individuelle Abweichungen der Meßergebnisse, die rechnerisch kaum zu erfassen sind. Außerdem besteht der begründete Verdacht, daß die Lamelle in den unteren Blasenteilen mit zunehmendem Alter dicker wird, so daß man schon aus diesem Grunde allein mit einem unbestimmbaren, systematischen Fehler zu rechnen hat.

Um Aufschlüsse über die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten des Reißvorgangs, insbesondere über die charakteristische Geschwindigkeit beim spontanen Reißen**) zu erhalten, müßten ebene Lamellen reiner Flüssigkeiten mit den Hilfsmitteln der Höchstfrequenz-Kinematographie untersucht werden. Paralleluntersuchungen am hiesigen Institut mit Höchstfrequenz-Kinematographie haben bisher nur ergeben, daß das erste Duprésche Theorem für ebene Alkylsulfonatlamellen Gültigkeit besitzt.

Ohne auf die experimentellen Einzelheiten näher einzugehen, wollen wir nur kurz einige der erhaltenen Ergebnisse diskutieren. Abb. 24 zeigt eine Quecksilberblase von etwa 2,5 cm Durchmesser kurz nach dem Anstechen. Die Quecksilberlamelle und die Wasserlamelle reißen getrennt, und zwar rotationssymmetrisch zu der Anstichstelle*). Das ist insofern interessant, als das Bersten von Glas- und Kunststoffolien ebenfalls rotationssymmetrisch erfolgt**). Die starke Zerklüftung des Reißrandes, die bei allen im Anfangsstadium des Reißens photographierten Blasen zu bemerken ist, steht offenbar in kausalem Zusammenhang mit der dabei gemessenen, extrem hohen Reißgeschwindigkeit (im vorliegenden Fall 29 m/s).

Wie schon mehrfach betont, ist die Überspannung in der Scheitelumgebung am größten. Selbst bei theoretisch unbefangener Betrachtungsweise ist danach zu erwarten, daß die „Entspannung" an dieser Stelle mit größter Heftigkeit erfolgt. Wenn eine Abweichung von der Planparallelität der Lamelle existiert, müßte eine zusätzliche Beeinflussung der Reißgeschwindigkeit in der gleichen Richtung erfolgen.

In der Abb. 25 ist die Quecksilberlamelle bereits zu einem großen Teil abgerissen. Der Reißrand ist in fast äquidistanten Abständen gezackt. Da es sich um eine Schattenphotographie handelt, läßt es sich nicht entscheiden, welche Zacken zu der vorderen und welche zu der hinteren Begrenzung der kreisförmigen Reißfront gehören. Der etwa in der Bildmitte sichtbare, lange Reißschweif ähnelt dem Reißschweif in der Funken-Photographie einer reißenden Seifenlamelle von J. W. Rayleigh (39). In der Verlängerung dieses Reißschweifes sieht man in Abb. 25 zwei Quecksilbertröpfchen, die sich offenbar kurz vorher von ihm abgeschnürt haben.

Die Abb. 26 zeigt am Ende des Prozesses einen verhältnismäßig glatten Reißrand. Bei derartigen Aufnahmen wurden außerordentlich kleine Reißgeschwindigkeiten gemessen. Hier macht sich schon der Einfluß des Abfließ-Ballasts bemerkbar, es kann aber nicht entschieden werden, ob und inwieweit sich die Quecksilberlamelle von oben nach unten zu verdickt hat. Die Umrisse der ursprünglichen Blase sind hier durch den ersten Hochspannungsblitz scharf abgebildet worden.

*) Herrn Dr. Lompe und Herrn Grabner (Osram Berlin) bin ich für die Überlassung von zwei Hochspannungs-Blitzröhren und für viele gute Ratschläge zu großem Dank verpflichtet.

**) Die Geschwindigkeit beim spontanen Reißen ergibt sich aus der unter vereinfachten Annahmen aufgestellten Dupréschen Formel für die aktuelle Reißgeschwindigkeit, wenn man die aktuelle Lamellendicke durch die Zerreißdicke d_0 in Gl. [6] ersetzt. Der Auftrieb in dem jeweiligen Medium ist in der üblichen Weise zu berücksichtigen.

*) Der herausragende Teil der Quecksilberlamelle reißt mit einem Geräusch, das je nach der Ausdehnung dieses Teils mehr oder weniger gut zu hören ist.

**) Freundliche Mitteilung von Herrn Prof. H. Schardin.

Abb. 24

Abb. 25

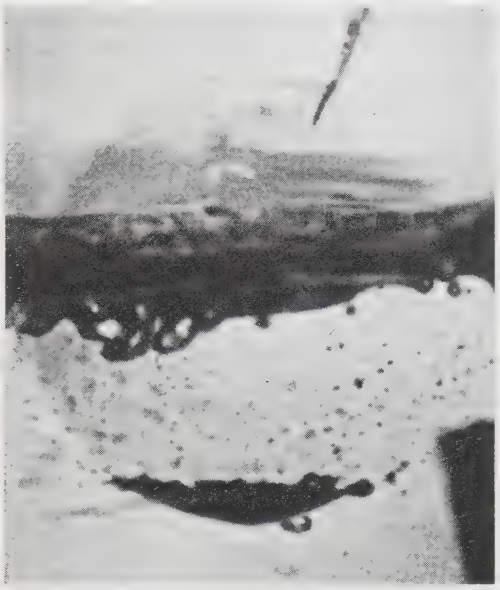

Abb. 26

Abb. 24—26. Drei in verschiedenen Reißphasen photographierte Quecksilberblasen (Durchmesser: 2—2,5 cm)

33 Aufnahmen dieser Art wurden zur Messung der Reißgeschwindigkeit verwendet. 75% aller gemessenen Reißgeschwindigkeiten lagen in dem verhältnismäßig engen Bereich von 1,5—7 m/s. Die am häufigsten gemessene Reißgeschwindigkeit betrug 2 m/s. Eine Fehlerabschätzung ist aus den oben angeführten Gründen sinnlos. Die Ansichten über die phänomenologische Theorie des freien Randes von J. Plateau (§§ 426—28) müssen aus denselben Gründen bis zur Durchführung genauerer Messungen unterdrückt werden. Für die experimentelle Weiterarbeit dürfte aber die Bemerkung von Nutzen sein, daß die Form des Reißrandes, insbesondere die Länge der Zacken bzw. Reißschweife bei konstanter Viskosität und Grenzflächenspannung offenbar für die in der betreffenden Zone auftretende Reißgeschwindigkeit ds/dt charakteristisch ist. Dabei handelt es sich mehr oder weniger um eine Vermutung; denn erstens konnte nicht die lokale Reißgeschwindigkeit ds/dt, sondern immer nur der Quotient aus der gesamten Reißstrecke S und der gesamten Reißzeit bis zur Zündung des zweiten Blitzes T

$$S/T = \int_0^T ds/dt$$

ermittelt werden, und zweitens konnte die Lamellendicke bei gleichbleibender Qualität des Quecksilbers nicht genügend variiert werden. Als sehr hinderlich erwies sich auch, daß bisher noch kein experimentelles Vergleichsmaterial an definierten Flüssigkeitslamellen vorlag.

Es handelte sich hierbei um einen Vorstoß in wissenschaftliches Neuland, der leider nicht zu einem vollständigen Erfolg geführt hat. Obwohl die photographischen Ergebnisse einwandfrei die Unrichtigkeit der Explosionstheorie unter Beweis stellen, reichen sie nicht aus, um die Dupré-Plateausche Theorie des Reißvorgangs in allen Punkten zu bestätigen oder gar zu erweitern. Bevor durch systematische Anfangsuntersuchungen die experimentellen Fundamente gelegt worden sind, hat ein näheres Eingehen auf die Einzelheiten und Probleme des Reißvorgangs keinen Sinn. Die Versuchsmethodik als solche ließe sich zwar noch verfeinern und erscheint im großen und ganzen für diese Zwecke als geeignet. Kugelförmige Quecksilberblasen, überhaupt alle kugelförmigen Flüssigkeitslamellen sind aber als Objekte für diese Untersuchungen untauglich. Außer den bereits

angeführten Gründen ist als weiterer Grund der mechanische Störeffekt zu nennen, der im folgenden Kapitel behandelt wird.

X. Ein Beitrag zur Deutung der Stabilität kugelförmiger Quecksilberblasen

Zum Schluß soll noch auf die Stabilität kugelförmiger Blasen eingegangen werden. Das experimentelle Ergebnis, daß sehr große Quecksilberblasen mit einem Durchmesser von 2,5—3,7 cm und Blasen aus schwach aktiviertem Quecksilber nur eine geringe Lebensdauer und Widerstandsfähigkeit haben, ist mit den in dieser Arbeit entwickelten theoretischen Vorstellungen qualitativ in Übereinstimmung. Im Gegensatz zu den Ergebnissen im ersten Teil sind aber hier alle Versuche zu einer statistischen Erfassung der Lebensdauer erfolglos verlaufen. Das beruht offenbar darauf, daß es bei den kugelförmigen Quecksilberblasen nicht gelungen ist, die mechanischen Störeffekte auszuschalten oder auf ein konstantes Mindestmaß herabzudrücken. Der große Einfluß dieser Effekte ist in folgendem Versuch zu erkennen: Neben eine etwa bis zum Äquator eintauchende, schwimmende Quecksilberblase werden einige Tropfen Äther oder Alkohol auf die Wasseroberfläche gebracht. Nach einigen Sekunden zeigen sich auf der Wasserhaut der Quecksilberblase Schlieren und die Haut zerfällt. Beim Anhauchen bildet sich jetzt sofort ein Beschlag infolge Kondensation der Atmungsfeuchtigkeit auf dem Metall. Dieser Beschlag dient als Indikator für die folgende Bewegung, zu der die Blase gezwungen wird. Drückt man einen Spatel mit der vollen Fläche neben der Blase ins Wasser, so sieht man, wie die Blase der Bewegung des umgebenden Wassers gehorchend eine Rotationsbewegung vollführt. Nach vorsichtigem Herausziehen des Spatels läßt sich diese Bewegung beliebig oft wiederholen. Die Rotation der Blase ist dann natürlich nicht mehr mit dem Auge wahrnehmbar. Auf diese Weise gelang es, eine Blase in einem Falle $3^1/_4$ Minuten lang am Leben zu erhalten*).

Durch die Rotation um eine in der Äquatorebene liegende Achse wird nämlich der rotationssymmetrisch zur Polachse verlaufende Abfließvorgang stark verzögert oder gar rückgängig gemacht. Die Lamelle wird auf diese Weise gewissermaßen verjüngt. Das erklärt bis zu einem gewissen Grade die paradox anmutende Feststellung, daß kugelförmige Quecksilberblasen, die in turbulentem Wasser schwimmen, in andere Gefäße überführt werden usw., im Durchschnitt eine längere Lebensdauer erreichen, als wenn sie zufällig am Entstehungsort verharren. Das Verharren am Entstehungsort kann nämlich nur auf einem Zufall beruhen; denn die Blasenbildung ist ja ein dynamischer Vorgang. Die kinetische Energie, die zur Abschnürung notwendig ist, bewirkt, daß die isolierte Blase nicht nur Kapillarschwingungen, sondern auch Translations- und Rotationsbewegungen vollführt.

Durch das angeführte Experiment wird weiterhin der merkwürdige Sachverhalt verständlich, daß die Lebensdauer kugelförmiger Quecksilberlamellen nicht in dem Grade von der Bildungswahrscheinlichkeit abhängt, wie es nach Maßgabe der Festigkeit zu erwarten wäre. Die Lebensdauer der kleinen, äußerst selten gebildeten Kugelblasen aus reinem Quecksilber reicht nämlich — insbesondere bei starker Turbulenz des Mediums — durchaus an die Lebensdauer der Blasen aus aktiviertem Quecksilber heran.

Da der beschriebene Effekt dem Abfließeffekt entgegenwirkt und die in beiden Fällen auf die Lamellenflüssigkeit ausgeübte Kraft ceteris paribus der kinematischen Viskosität proportional ist, ist es verständlich, daß das Quecksilber mit seiner extrem kleinen kinematischen Viskosität eine sehr geringe Lamellenstabilität, aber eine große Anfälligkeit für den beschriebenen Störeffekt besitzt. Dazu kommt, daß die maximale Stärke, mit der sich der Störeffekt auswirken kann, ohne die Lamelle mechanisch zu zerstören, bei Quecksilber wegen der außerordentlich hohen Zerreißfestigkeit sehr groß ist. Diese Zusammenhänge sind auf Grund allgemeiner Überlegungen ermittelt worden. Parallelversuche mit Kugelblasen anderer reiner Flüssigkeiten sind nämlich erfolglos verlaufen, da diese regelmäßig ab origine mit sehr großem Ballast behaftet sind.

Mit diesen Hinweisen ist selbstverständlich das Problem der enormen Stabilität kugelförmiger Quecksilberblasen noch nicht exakt gelöst. Es ist jedoch zweifelhaft, ob überhaupt eine exakte Lösung möglich ist. Kugelblasen dürften aus verschiedenen Gründen die denkbar ungeeignetsten Versuchsobjekte darstellen. Kugelförmige

*) Das Reißen wurde in diesem Falle durch eine versehentliche Berührung mit dem Spatel ausgelöst.

Quecksilberblasen sind außerdem inhomogene Lamellen ohne Analogon. Wenn auch die ursprüngliche Fragestellung zu keinem den exakten Naturwissenschaftler befriedigenden Ergebnis geführt hat, so haben doch die Nebenergebnisse wenigstens einen Weg zur quantitativen Erfassung der die Lamellenstabilität beeinflussenden, apparatunabhängigen Faktoren aufgezeigt. Daß dieser Weg vom Einfachen zum Komplizierten, von den homogenen Flüssigkeiten über die idealen Gemische zu den kapillaraktiven und schließlich zu den kolloiden Lösungen führen muß, braucht jetzt am Schluß nicht mehr betont zu werden.

Hern Prof. Dr. C. Ramsauer danke ich für die Anregung und das lebhafte Interesse an dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. E. Manegold für anregende Diskussionen und der deutschen Forschungsgemeinschaft für die zur Verfügung gestellten Mittel.

Nachtrag

Nach Fertigstellung der Arbeit wurde dem Verfasser die im Februar 1953 [in der Straßenbau, Chemie und Technik Verlagsgesellschaft Heidelberg] erschienene Monographie „Schaum" von E. Manegold zugänglich. Die im letzten Kapitel geäußerte Ansicht über die Stabilität kugelförmiger Quecksilberblasen wird durch allgemeine Bemerkungen von E. Manegold über die Stabilität von Kugelblasen bestätigt:

„Untersuchungen an freien Blasen liegen bislang im Schrifttum kaum vor. Sie treten meistens als bewegte Blasen in Erscheinung, die in einer dampfgesättigten oder ungesättigten, ruhenden oder bewegten Atmosphäre steigen, schweben oder fallen.

Von besonderer Wichtigkeit ist dabei die Tatsache, daß sie nicht nur eine fortschreitende Bewegung, sondern auch eine Drehbewegung ausführen, die ihnen sowohl durch die Vorgänge in der äußeren Atmosphäre als auch durch Schwerpunktsverlagerung infolge ungleichmäßiger Verschiebungen der interlamellaren Flüssigkeit und durch Wirbel in dem eingeschlossenen Gasvolumen aufgezwungen wird . . . .

Da die Verschiebung der innerlamellaren Flüssigkeit nach dem unteren Blasenpol sowohl durch die Drehbewegung als auch durch Formänderungen stark gestört wird und dadurch lokale Flüssigkeitsanreicherungen und Verarmungen innerhalb der Lamelle wieder ausgeglichen werden, so ist zu erwarten, daß unter sonst gleichen Bedingungen eine bewegte freie Lamellenblase eine größere Lebensdauer besitzt als eine ruhende (l. c. S. 49)".

Herr Prof. Dr. E. Manegold antwortete auf eine Anfrage des Verfassers über den Ursprung dieser Stelle seines Werkes, ihm wäre nicht bekannt, daß derartige Gedanken schon jemals vorher publiziert worden seien.

Zusammenfassung.

Die Untersuchungen hatten ursprünglich die Aufklärung der unerwartet großen Stabilität kugelförmiger Quecksilberblasen zum Ziel. Da aber

a) bei der Bildung dieser Blasen abgesehen von den apparativen Voraussetzungen offensichtlich spezifische Verunreinigungen in einem bisher noch nicht bekannten Verteilungszustande eine Rolle spielen und

b) die physikalischen Grundlagen zur Berechnung oder Vergleichung der Lamellenstabilität verschiedener Flüssigkeiten noch nicht aufgestellt worden sind, wurde der experimentelle und theoretische Schwerpunkt auf die Lösung der zu b) gehörigen Probleme verlegt. Zu diesem Zweck mußte eine ganze Anzahl von Grundbegriffen unter Abstraktion der zufälligen Einflüsse neu definiert und eine Versuchsmethode entwickelt werden, bei der diese idealen Bedingungen angenähert erfüllt sind.

Als charakteristische Größe für die Lamellenstabilität reiner Flüssigkeiten wurde die Lamellen-Zerreißfestigkeit Z ermittelt. Diese betrug für reines Quecksilber unabhängig von dem beiderseitigen Medium

$$3{,}85 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}^2 \ (20^\circ \text{ C}).$$

Der angegebene Wert ist somit $2^1/_2$mal größer als der von R. Fürth auf einem ganz anderen Wege ermittelte untere Grenzwert

$$150 \text{ g/cm}^2 = 1{,}5 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}^2 \ (18^\circ \text{ C}).$$

Parallelversuche und die Auswertung analoger Versuchsergebnisse von J. Plateau ergaben, daß die Größe Z für Quecksilber weitaus größer ist als die für Wasser und die anderen bisher untersuchten Flüssigkeiten.

Bei dem weiteren Versuch, die für homogene Lamellen entwickelte Theorie auf einfache inhomogene Lamellen zu übertragen, erwies sich die Hypothese, daß Z eine Funktion des Solvatationsgrades ist, als sehr fruchtbar. Das zur Stützung dieser Hypothese unternommene Literaturstudium ergab u. a., daß eine beträchtliche Abweichung im Dampfspannungsverhalten wäßriger Rohrzuckerlösungen existiert, auf die bisher noch nicht aufmerksam gemacht worden ist.

Aus experimentellen und theoretischen Gründen beschränkten sich die weiteren Untersuchungen auf die Phänomenologie des Bildungs- und Reißprozesses kugelförmiger Quecksilberblasen. Reines Quecksilber erwies sich bei den Hauptversuchen als ausgezeichnete Modellsubstanz, aber zur reproduzierbaren Herstellung kugelförmiger Blasen eignete es sich nicht. Es wurde daher ein Aktivierungsverfahren entwickelt, durch das die Zerreißfestigkeit des Quecksilbers so gesteigert wurde, daß eine jederzeit reproduzierbare Herstellung kugelförmiger Quecksilberblasen ermöglicht wurde. Die einzelnen Phasen des Bildungsprozesses wurden dabei kinematographisch aufgelöst. Dadurch konnte der Bildungsmechanismus weitgehend aufgeklärt und das Herstellungsverfahren so verbessert werden, daß eine mehr als 90%ige Bildungswahrscheinlichkeit und ein Blasendurchmesser bis zu 4 cm erzielt wurden. Der eigentliche Grund für die enorme Stabilität kugelförmiger Quecksilberblasen ist aber ein mechanischer Störeffekt, der

niemals völlig ausgeschaltet werden kann und in Verbindung mit dem Überspannungseffekt jegliche quantitative Behandlung illusorisch macht.

Zur Untersuchung des Reißvorgangs bei kugelförmigen Quecksilberblasen wäre eine Steigerung der Bildfrequenz auf das Hundertfache erforderlich gewesen. Da die für diesen Zweck gebaute Apparatur nicht rechtzeitig fertiggestellt werden konnte, wurden Vorversuche mit einer Doppelblitz-Apparatur gemacht. Obwohl die damit erzielten Aufnahmen wertvolle Beiträge zur Phänomenologie des Reißvorgangs lieferten, reichten die Meßergebnisse nicht aus, um die Richtigkeit der Dupré-Plateauschen Theorie des Reißvorgangs gegenüber der allgemein vertretenen, offensichtlich falschen Explosionstheorie zu bestätigen. Es muß dabei berücksichtigt werden, daß bisher noch keine quantitativen Messungen der Reißgeschwindigkeit durchgeführt worden sind und daß kugelförmige Blasen ganz allgemein denkbar ungeeignete Versuchsobjekte für systematische Anfangsuntersuchungen darstellen.

Literatur

1) Plateau, J., Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires (Paris, London 1873). — Die Angabe der betreffenden Paragraphen dieses Werkes erfolgt im Text.
2) Peters, D., Angew. Chemie **64**, 586 (1952).
3) Ostwald, Wo. und A. Steiner, Kolloid-Z. **36**, 342 (1925).
4) Viktorin, O., Chem. Listy **34**, 265, 283 (1940).
5) Burcik, E. J., J. Coll. Sci. **5**, 421 (1950).
6) Quincke, G., Ann. Phys. **35**, 580 (1888).
7) Foulk, C. W., Kolloid-Z. **60**, 115 (1932).
8) Hofmann, A. W., Ber. d. Chem. Ges. **2**, 264 (1869).
9) van der Mensbrugghe, G. L., Bull. de l'Acad. de Belg. **18**, 161 (1864).
10) Schütt, K., Ann. Phys. (4) **13**, 712 (1904).
11) Kremnev, L., Kolloid-Z. **68**, 16 (1934).
12) Schnurmann, R., Z. phys. Chem. **143**, 456 (1929).
13) Tower, O. F., Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1225 (1908).
12a) Steinwehr, H. v. und A. Schulze, Z. Instrumentenk. **49**, 566 (1929).
13a) van der Mensbrugghe, G. L., Mém. Cour. et Mém. des Sav. Étr. Acad. de Belg. **34**, 130 (1869).
14) Gibbs, J. W., Thermodynamische Studien, übersetzt von Wo. Ostwald (Leipzig 1892), S. 258—387.
15) Hoffmann, K. und H. Peter, Kolloid-Z. **97**, 161 (1941).
16) Bikerman, J. J., Trans. Farad. Soc. **34**, 634 (1938).
17) Leidenfrost, J. G., De aquae communis nonnullis qualitatibus tractatus (Duisburg 1756).
18) Joffé, A., Phys. Z. Sowjetunion **1**, 137 (1932).
19) Kornfeld, M., Elastizität und Festigkeit der Flüssigkeiten (Moskau und Leningrad 1951) S. 41—61.
20) Constable, F. H. und S. Reizi, Istanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Mecmuasi A **10**, 43 (1945).
21) Marcelin, A., Kolloid-Z. **106**, 140 (1944).
22) Ubbelohde, L., Kolloid-Z. **126**, 120 (1952).
23) Tachibana, T., J. chem. Soc. Jap., Pure chemical Section **69**, 103 (1948).
24) Fürth, R., Sitzungsber. der Wiener Akademie **126**, 329 (1917).
25) Tammann, G., Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen (Hamburg und Leipzig 1907), S. 179—182.
26) van der Waals, J. D., Z. physikal. Chemie **8**, 183 (1891); Lehrbuch der Thermodynamik (Leipzig 1912), 2. Bd., S. 173.
27) Findlay, A., Der osmotische Druck (Dresden und Leipzig 1914); siehe auch M. Lowry, J. Soc. Chem. Ind. **47**, 1233 (1928).
28) Ostwald, Wo. und K. Mündler, Kolloid-Z. **24**, 23 (1919).
29) Talmud, D. L., Z. physikal. Chemie **154**, 277 (1933).
30) Schütz, F., Trans. Farad. Soc. **38**, 94 (1942).
31) Bartsch, O., Kolloid-Beih. **20**, 1 (1924).
32) Sutton, R. M., Demonstration Experiments in Physics (New York, London 1938), S. 101.
33) Roscoe, R., Nature **133**, 912 (1934).
34) Boys, C. V., Soap Bubbles; übersetzt von E. Meyer (Leipzig 1913).
35) Barfoed, C., Oversigt over det kongelige danske Videnskabernes Selnskabs Ferhandlinger (Kjöbenhavn 1883), S. 111; J. prakt. Chemie (2) **38**, 452 (1888).
36) Melsens, L. H. F., C. r. **20**, 1658 (1845); Journ. l'Institut **605**, 279 (1845).
37) Rodewald, H. J., Naturwiss. **37**, 284 (1950).
38) Dupré, A., Théorie mécanique de la chaleur (Paris 1869).
39) Rayleigh, J. W., Proc. Roy. Inst. **13**. 261 (1891).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität von British Columbia, Canada B. C.

Über die Kinetik von Zermahlungsvorgängen I.

Von O. Theimer

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Juni 1953)

1. Einleitung

Zermahlungsvorgänge gehören zu jenen Prozessen, deren technische Entwicklung der theoretischen Fassung weit vorangeeilt ist. Dieser Vorsprung der Praxis kann von einer Theorie nicht beim ersten Versuch aufgeholt werden, da sich die Theorie i. a. zunächst auf die Diskussion einfacher und prinzipiell wichtiger Vorgänge beschränken wird, die mit den verschiedenartigen technischen Verfahren u. U. noch wenig gemein haben. Über eine Untersuchung solcher grundlegender Prozesse wird in der vorliegenden Abhandlung nicht hinausgegangen; es werden daher ohne nähere Bezugnahme auf apparative Details nur diskontinuierliche Zermahlungsprozesse in Kugelmühlen erörtert, bei denen das Mahlgut zusammen mit Stahlkugeln eine Zeit-

lang geschüttelt wird, ohne daß man dabei die Zermahlungsprodukte kleiner Korngröße abführt.*)

Das Ergebnis solcher einmaliger Mahlungen wird i. a. mit Hilfe der 3 Zermahlungsfunktionen R = Rückstand, D = Durchgang und H = Häufigkeit dargestellt. $R_x = 100 - D_x$ gibt an, welcher Prozentsatz der Gesamtmasse des Mahlgutes aus Teilchen besteht, deren Durchmesser größer**) als x ist, und H_x repräsentiert den Prozentsatz der Gesamtmasse, die sich in einem Korngrößenintervall Δ zwischen $(x - \Delta)$ und x befindet. H_x hängt natürlich von der willkürlich wählbaren Intervallbreite Δ ab und ist dieser Größe ungefähr proportional, entsprechend der näherungsweise gültigen Beziehung $H_x = (dR_x/dx)\Delta$; für beliebig große Intervallbreiten ist nur die korrekte Beziehung $H_x = R_{x-1} - R_x$ brauchbar. R_x kann bekanntlich in vielen Fällen ziemlich genau durch die Rosin-Rammlersche Formel $R_x = 100 \exp(-bx^c)$ dargestellt werden, die eines der Hauptinstrumente zur Beschreibung technischer Zermahlungsprozesse geworden ist. Sie hat auch Anlaß zu kinetischen Betrachtungen gegeben (1), denen zufolge die Bruchstücke eines Blokkes eine Rosin-Rammlersche Verteilung ergeben sollen, falls der Zerfall des Blockes nur den Gesetzen des Zufalles unterworfen ist.

Zu einem ähnlichen Resultat führt eine sorgfältige mathematische Analyse durch H. Koppe (2), die zeigt, daß ein Lösungsansatz der Form

$$H_{x(t)} = \Psi_{x(t)} \exp[-\sigma_{x(t)} t] \quad t = \text{Zeit} \qquad [1]$$

mit ganz allgemeinen kinetischen und statistischen Voraussetzungen verträglich ist.

Die Rosin-Rammlersche Formel und ihre Interpretation durch Bennet und Koppe bildeten lange Zeit die einzigen Ansatzpunkte für eine statistische, d. h. das Durchschnittsverhalten von Pulverkörnern untersuchende Zermahlungskinetik. Die dabei entwickelten Vorstellungen wurden durch die Untersuchungen elementarer Bruchprozesse an Einzelteilchen ergänzt(3), doch ist es bisher noch nicht gelungen, diese Einzeluntersuchungen erfolgreich in statistisch-kinetische Betrachtungen einzubauen.

Ein Fortschritt in Richtung zu einer phänomenologisch-statistischen Zermahlungskinetik wurde von G. F. Hüttig (4) und O. Theimer (5) angebahnt. Diese Autoren führen zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufes von Zermahlungsprozessen die Funktionen $M = dD/dt = -dR/dt$ = Mahlfluß, $V = dH/dt$ = Verteilungsverschiebung, $Z = -1/2\,(dR/dt + dH/dt)$ = Zermahlungscharakteristik*) und die zugehörigen, durch H dividierten spezifischen Größen ein.**) Die Funktionen M und Z, bzw. ihre spezifischen Werte, sollen mit gewissen Einschränkungen angeben, wo die Mühle am besten mahlt; d. h. sie beschreiben den Angriff der Mühle auf Körner verschiedener Größe und sind geeignet, die Mahlleistung der Mühle und ihre Abhängigkeit von Kugelgröße, Umdrehungsgeschwindigkeit und anderen Parametern zu beschreiben. Numerische Werte für die Funktionen D, R und H und ihre zeitlichen Ableitungen als Funktion von Korngröße und Zeit stellen das Maximum an Information dar, das man derzeit aus Zermahlungsexperimenten herausholt.

Der von Hüttig und Theimer eingeschlagene Weg wird in dieser Arbeit weiter verfolgt. D. h. es wird der Versuch gemacht, auf analytischem Weg die aus Zermahlungsexperimenten zu gewinnenden Erkenntnisse noch weiter zu vertiefen, ohne den experimentellen Aufwand zu vergrößern. Insbesondere sollen die Fragen „wo mahlt die Mühle" und „wohin mahlt die Mühle" mit größerer Genauigkeit als bisher beantwortet werden. In theoretischer Hinsicht wird versucht, die Zermahlungskinetik formal an die chemische Kinetik anzuschließen. Die dabei

*) Kontinuierliche Zermahlungen in Kugelmühlen weichen nicht wesentlich von diesem Schema ab. Die ständige Zufuhr von Mahlgut und Abfuhr von Mahlprodukten bedeutet im großen und ganzen nichts anderes als eine Beschränkung der Mahldauer. Auch eine Variation der Mühleneigenschaften entlang des Mahlzylinders, die verschiedene Korngrößen verschiedenen Mahlbedingungen aussetzt, kann grundsätzlich als eine Aufeinanderfolge diskontinuierlicher Mahlungen mit beschränkter Mahldauer aufgefaßt werden.

**) In einer früheren Arbeit (loc. cit. 5) wurde „größer oder gleich" definiert. Diese Definition führt an der Stelle $x = 0$ zu Schwierigkeiten (vgl. Abb. 1), erlaubte aber in der zitierten Arbeit eine einfachere Schreibweise (vgl. nebenstehende Fußnote). Für kleine Intervallbreite sind beide Definitionen praktisch gleichwertig.

*) Diese Beziehung gilt nur, wenn man R_x als die Menge an Teilchen definiert, deren Durchmesser größer oder gleich x ist, und müßte hier korrekterweise $Z_x = -1/2\,(dR_{x-1}/dt + dH_x/dt)$ geschrieben werden.

**) Die spezifischen Werte sind frei von dem trivialen Umstand, daß die Mühle in jenen Kornklassen nicht mahlen kann, in denen sich keine Körner befinden; sie sind charakteristische Parameter, die durch die Bauart der Mühle und die Stoffeigenschaften des Mahlgutes bestimmt sind, und werden mit einem Stern gekennzeichnet, z. B. Z^*, M^*, V^*.

eingeführten Geschwindigkeitskoeffizienten sind im Prinzip geeignet, die statistisch-phänomenologische Zermahlungskinetik mit der Theorie der elementaren Bruchprozesse zu verknüpfen. Die mathematische Bewältigung des angedeuteten Programms ist schwierig und konnte bisher nur für einen sehr einfachen Zermahlungstyp exakt durchgeführt werden; sie führt hier aber zu ungemein einfachen und numerisch leicht auswertbaren Endformeln. Die Mehrzahl praktischer Zermahlungsprozesse läßt sich mit den in dieser Arbeit entwickelten Formeln nur mit mehr oder weniger guter Näherung behandeln; es scheint jedoch möglich, das Verfahren mathematisch noch zu vervollkommnen.

2. *Zermahlungskinetik*

A. Definition von Geschwindigkeitskoeffizienten und Reaktionsordnungen

Es ist naheliegend, die Vorgänge in einer Mühle als den simultanen Ablauf zahlreicher verschiedener Zerfalls- und vielleicht auch Aufbaureaktionen aufzufassen. Die Reaktionen sind von der Art, daß ein oder mehrere Körner der Größe x in Körner der Größe x' übergehen, wobei i. a. $x' < x$ gelten wird. Sind insgesamt H_x g Körner der Größe x vorhanden, dann läßt sich die pro Zeiteinheit aus der Kornklasse x in die Kornklasse x' übergehende Stoffmenge $H_{xx'}$ immer in der Form

$$H_{xx'} = H_x h_{xx'} \qquad [2]$$

darstellen. Formel [2] kann als Definitionsgleichung für die Geschwindigkeitskoeffizienten $h_{xx'}$ aufgefaßt werden. Diese Koeffizienten sind spezifische, d. h. auf die Masseneinheit bezogene Größen, vom Charakter einer Übergangswahrscheinlichkeit. Sie repräsentieren den Bruchteil des Ausgangsmaterials mit der Korngröße x, der pro Zeiteinheit in Körner der Größe x' verwandelt wird.

Mit Hilfe der $h_{xx'}$ kann die Reaktionsordnung von Zermahlungsvorgängen in folgender Weise definiert werden:

Zermahlungen nullter Ordnung:

$$h_{xx'} = \text{const}/H_x \text{ oder } H_{xx'} = \text{const} \qquad [3a]$$

Zermahlungen 1. Ordnung:

$$h_{xx'} = \text{const und unabhängig von den } H_x \text{ bzw. der Korngrößenverteilung} \qquad [3b]$$

Zermahlungen 2. Ordnung:

$$h_{xx'} = \sum_y h_{xx'}^{y} H_y \qquad [3c]$$

Zermahlungen 3. Ordnung:

$$h_{xx'} = \sum_{yy'} h_{xx'}^{yy'} H_y H_{y'} \qquad [3d]$$

Zermahlungen gemischter Ordnung:

$$h_{xx'} = h_{xx}^{0} + \sum_y h_{xx'}^{y} H_y + \sum_{yy'} h_{xx'}^{yy'} H_y H_{y'} + \ldots \qquad [3e]$$

Da sich die H_x im Verlauf einer Mahlung ändern, sind die $h_{xx'}$ bei Prozessen höherer Ordnung zeitabhängig.

Eines der Hauptziele dieser Arbeit besteht nun darin, die Beziehungen zwischen den Koeffizienten $h_{xx'}$ und den durch Zermahlungsexperimente zugänglichen Funktionen R, D, H und ihren zeitlichen Ableitungen herzustellen und die numerischen Werte der $h_{xx'}$ auf diese Weise zu ermitteln. Dies ermöglicht es dann im Prinzip, die in der Einleitung angedeuteten Probleme zu lösen.

B. Zermahlungsprozesse 1. Ordnung

Sieht man von den praktisch unwichtigen, da kaum jemals beobachteten Prozessen nullter Ordnung ab, dann sind Zermahlungsreaktionen 1. Ordnung die formal einfachsten und theoretisch am leichtesten zugänglichen Vorgänge. Sie stellen aus diesem Grund das Hauptthema dieser Arbeit dar.

Auch die Prozesse 1. Ordnung können noch zu recht verschiedenartigen Abläufen des Mahlvorganges führen. Der einfachste Fall ist durch die folgende Zeitabhängigkeit des Rückstandes R definiert:

$$R_x^t = R_x^0 \exp(a_x t) \qquad [4a]$$

$$\ln R_x^t = \ln R_x^0 + a_x t \qquad [4b]$$

Hier bedeutet der obere Index t die Zeit und a_x eine von der Zeit bzw. Korngrößenverteilung unabhängige, für die Korngröße x charakteristische Konstante, die als Geschwindigkeitskoeffizient für die Veränderung von R_x aufgefaßt werden kann.

Die für Reaktionen erster Ordnung naheliegende Beziehung [4] erweist sich mit der Definitionsgleichung [3b] verträglich und wird zum Ausgangspunkt der Zermahlungskinetik gemacht, dies deshalb, da sie sich leicht mathematisch auswerten läßt und zu der einfachen Formel [15] für die h_{xy} und weiterhin zu den Formeln [20 — 23] für alle anderen interessierenden Größen führt. Diese Formeln können dann mit Näherungsmethoden auch solchen Zermahlungen 1. Ordnung angepaßt werden, die von der ein-

fachen exponentiellen Zeitabhängigkeit [4] abweichen.

Um den Zusammenhang zwischen [4] und den als konstant angenommenen $h_{xx'}$ zu untersuchen, stellt man $dR_x/dt = \dot{R}_x$ als Funktion der Geschwindigkeitskoeffizienten $h_{xx'}$ dar. Man erhält dann (siehe Gl. 2 und Abb. 1) z. B. für die Änderung von R_2 während des kleinen Zeitintervalles dt

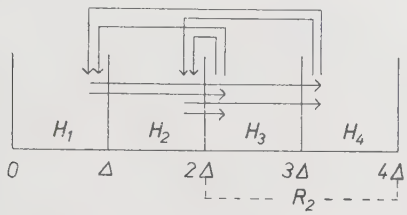

Abb. 1. Schematische Darstellung des Zermahlungsvorganges für $x = 2$.

$$\dot{R}_2\,dt = [H_1(h_{13}+h_{14}) + H_2(h_{23}+h_{24}) - H_3(h_{31}+h_{32}) - H_4(h_{41}+h_{42})]\,dt \qquad [5]$$

oder allgemein

$$\dot{R}_x = \sum_{x' \leqq x} \sum_{x'' > x} H_{x'}\, h_{x'\,x''} - H_{x''} h_{x''\,x'} \,. \qquad [6]$$

Schreibt man entsprechend der Definition der Häufigkeit $H_x = R_{x-1} - R_x$, dann erhält man

$$\dot{R}_2 = (R_0 - R_1)(h_{13}+h_{14}) + (R_1 - R_2)(h_{23}+h_{24}) - (R_2 - R_3)(h_{31}+h_{32}) - R_3(h_{41}+h_{42})$$

oder

$$\dot{R}_2 = R_0 r_{20} + R_1 r_{21} + R_2 r_{22} + R_3 r_{23} \qquad [7]$$

mit

$$r_{20} = (h_{13}+h_{14}),\ r_{21} = (h_{23}+h_{24}-h_{13}-h_{14}),\ r_{22} = (-h_{31}-h_{32}-h_{23}-h_{24}),\ r_{23} = (h_{31}+h_{32}-h_{41}-h_{42}), \qquad [8]$$

oder allgemein

$$\dot{R}_x = \sum_{x'} R_{x'}\, r_{xx'} \qquad [9]$$

mit

$$r_{xx'} = \sum_{y \gtreqless x+1} (\pm h_{(x'+1)y} \mp h_{x'\,y}), \qquad [10]$$

$$\left.\begin{matrix}\text{oberes Vorzeichen} \\ > \text{Zeichen}\end{matrix}\right\} \text{ gilt für } (x'+1),\ x' \leqq x.$$

Durch mehrmaliges Differenzieren von Gl. [9] nach der Zeit erhält man unter Berücksichtigung von Gl. [4] und der für Reaktionen 1. Ordnung postulierten Konstanz der h_{xy} ein System von n linearen Gleichungen für die n unbekannten $r_{xx'}$ (n = Zahl der Kornklassen). Die Gleichungen haben die Form

$$\begin{aligned}
&\dot{R}_x = R_x a_x = \sum_{x'} R_{x'}\, r_{xx'} \,, \\
&\overset{(2\cdot)}{R}_x = R_x (a_x)^2 = \sum_{x'} R_{x'}\, a_{x'}\, r_{xx'} \,, \\
&\overset{(i\cdot)}{R}_x = R_x (a_x)^i = \sum_{x'} R_{x'}\, (a_{x'})^{i-1} r_{xx'} \,, \\
&\overset{(n\cdot)}{R}_x = R_x (a_x)^n = \sum_{x'} R_{x'}\, (a_{x'})^{n-1} r_{xx'} \,.
\end{aligned} \qquad [11]$$

Die Lösungen des Gleichungssystems [11] können in der Form

$$r_{xx'} = \frac{D_{x'}}{D} \qquad [12]$$

dargestellt werden. D ist bekanntlich die Determinante der Koeffizienten $R_{x'}(a_{x'})^{i-1}$ der rechten Seite, und $D_{x'}$ erhält man aus D dadurch, daß man die Kolonne mit dem Index x' durch die linke Seite von [11] ersetzt. $D_{x'}$ kann nur die Werte Null und $a_x D$ annehmen, wobei letzteres für den Fall $x' = x$ gilt:

$$D_{x'} = a_x D\, \delta(x\,x'). \qquad [13]$$

Das folgt aus dem Umstand, daß alle Koeffizienten der linken Seite $R_x(a_x)^i$ um denselben Faktor a_x größer als die entsprechenden Koeffizienten $R_x(a_x)^{i-1}$ in der x-ten Kolonne der rechten Seite sind. Ersetzt man daher diese Kolonne durch die linke Seite des Gleichungssystems, dann multipliziert man D mit a_x; ersetzt man dagegen eine beliebige andere Kolonne, dann werden 2 Kolonnen bis auf einen konstanten Faktor gleich und $D_{x'}$ wird Null.

Aus Gl. [13] und [12] folgt

$$r_{xx'} = a_x\, \delta(x\,x'), \qquad [14]$$

und aus Gl. [14] und [10] ergibt sich weiterhin*)

$$h_{xx'} = \left.\begin{matrix}0 \\ (a_{(x'-1)} - a_{x'})\end{matrix}\right\} \text{ Für } \begin{matrix}x < x' \\ x > x'\end{matrix}. \qquad [15]$$

Diese einfache Formel stellt zusammen mit Gl. [4] das Hauptergebnis der vorliegenden Untersuchung dar.**)

*) Den Zusammenhang zwischen Gl. [14] und [10] macht man sich am besten an Hand des konkreten Beispieles mit 4 Kornklassen klar.

**) Es wäre wünschenswert zu wissen, inwieweit die Gln. [4] und [15] hinreichend und notwendig für Reaktionen 1. Ordnung sind. Bis jetzt läßt sich dazu nur folgendes sagen:

Die Annahme, daß die h_{xy} von der Zeit, bzw. der Korngrößenverteilung abhängen, führt nur dann zu einem Widerspruch mit Gl. [4], wenn man diese Zeitabhängigkeit derart einschränkt, daß die höheren Ableitungen $\overset{(i\cdot)}{h}_{xy}$ der h_{xy} nach der Zeit von einem bestimmten i an vernachlässigbar klein werden. Es folgt dann, daß alle Ableitungen Null sein müssen. Mit obiger Einschränkung ist also Gl. [4] eine hinreichende Bedingung für Zermahlungsprozesse 1. Ordnung.

(Fortsetzung nächste Seite)

C. Diskussion der Grundformeln für Zermahlungsprozesse 1. Ordnung

Die Gl. [4] und [15] beinhalten eine Reihe von interessanten Eigenschaften der Geschwindigkeitskoeffizienten und Zermahlungsfunktionen, die in diesem Abschnitt systematisch herausgearbeitet werden sollen.

a) Die Koeffizienten $h_{xx'}$ mit $x < y'$, die zu Sinterungsprozessen gehören, sind alle identisch Null, obwohl diese Annahme nicht unmittelbar in den Ansatz hineingesteckt wurde. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Zerfallsreaktionen haben dagegen i. a. endliche Werte; sie werden nur in solchen Systemen teilweise Null, bei denen benachbarte Rückstände gleich schnell abnehmen.

b) Die $h_{xx'}$ sind unabhängig von dem größeren Index x und eindeutig durch den kleineren Index x' bestimmt. Das bedeutet, daß die entstehenden Zermahlungsprodukte in gewisser Hinsicht unabhängig von der Zusammensetzung des Mahlgutes sind. Ein Gramm Mahlgut liefert immer denselben, natürlich von Material und Mühle abhängigen Bruchteil $h_{xx'}$ an Körnern der Größe x', gleichgültig welche Zusammensetzung es ursprünglich hatte, sofern nur alle ursprünglichen Körner größer sind als x'. Das gleiche Ergebnis erhält man formal auch dann, wenn das Mahlgut ein kompakter Block ist. Dieses Verhalten von Pulvern ist eine notwendige Konsequenz des Ansatzes [4] und ist keinesfalls für alle Prozesse 1. Ordnung zu erwarten.

c) Die große Anzahl von n^2 Geschwindigkeitskoeffizienten kann aus nur n experimentell leicht zugänglichen Größen, nämlich den Koeffizienten a_x, ermittelt werden. Es genügt, dazu den Rückstand R^0 und R^t vor und nach der Mahlung zu bestimmen, um sämtliche $h_{xx'}$ zu erhalten; denn diese beiden Messungen sind ausreichend, um die Koeffizienten a_x nach der Formel

$$a_x = \frac{2{,}3}{t} \lg \frac{R^t_x}{R^0_x}, \qquad (t = \text{Mahldauer}, \quad 2{,}3 \equiv \ln 10) \tag{20a}$$

zu finden. Für kurze Mahldauern t wird daraus

$$a_x = \frac{\dot{R}_x}{R_x} = \frac{R^t_x - R^0_x}{R_x\, t}. \tag{20b}$$

Für die $h_{xx'}$ ergibt sich dann

$$h_{xx'} = a_{x'-1} - a_{x'} = \frac{2{,}3}{t} \lg \frac{R^t_{(x'-1)} R^0_{x'}}{R^0_{(x'-1)} R^0_{x'}}, \tag{21a}$$

oder für kleine Δ

$$h_{xx'} = \left(\frac{da_{x'}}{dx'}\right) \Delta. \tag{21b}$$

Die a_x sind immer negativ, sofern Sinterungsprozesse vernachlässigt werden können. Die $h_{xx'}$ sind dagegen definitionsgemäß immer positiv. Diese beiden Bedingungen sind nur verträglich, wenn $|a_{(x'-1)}| \leq |a_{x'}|$ ist. Der Fall $|a_{(x'-1)}| > |a_{x'}|$, der zu negativen h_{xy} führt, ist daher nicht mit

---

(Fortsetzung der Fußnote)

Beweis: Bei Verschwinden der höheren Ableitungen der h_{xy} nach der Zeit bleibt das System [11] ein endliches System von Gleichungen für eine endliche Zahl von Unbekannten, dessen i-te Zeile die Form

$$\overset{(i\cdot)}{R}_x = R_x (a_x)^i = \sum_{x'} \sum_{j<i} \overset{(j\cdot)}{R}_{x'} (a_{x'})^{i-j} j\, a_{x'}, r_{xx'} \tag{16}$$

hat (j ist Zahl der nicht verschwindenden Ableitungen der h_{xy} nach der Zeit). Dieses Gleichungssystem hat offensichtlich dieselben Eigenschaften wie das System [11]; d. h. die Zähler-Determinante ist nur für jene einzige Unbekannte r_{xx} ungleich Null, deren Koeffizienten rechts konstante Vielfache der Koeffizienten links sind. Alle anderen Unbekannten, insbesondere alle zeitlichen Ableitungen der r_{xx}, und damit auch der h_{xy} sind identisch Null.

Was die Notwendigkeit von Gl. [4] betrifft, so soll nur gezeigt werden, daß eine analoge Beziehung

$$H^t_x = H^0_x \, exp\,(a_x t) \tag{17}$$

für die Häufigkeit H, die zunächst für Reaktionen 1. Ordnung sehr plausibel scheint, nicht mit Gl. [3b] verträglich ist.

Zufolge der für kleine Δ gültigen Beziehung $H = (dR/dx)\,\Delta$ folgt aus Gl. [4] eine komplizierte Zeitabhängigkeit von H:

$$H^t_x = \Delta \left(\frac{dR^0_x}{dx}\right) exp\,(a_x t) + \Delta\, R^0_x \, exp\,(a_x t) \left(\frac{da_x}{dx}\right) t$$

$$= N^0_x \, exp\,(a_x t) + \Delta\, R^t_x \left(\frac{da_x}{dx}\right) t. \tag{18}$$

Gl. [18] zeigt, daß R und H nicht gleichzeitig rein exponentielle Funktionen der Zeit sein können. Eine endgültige Entscheidung gegen Gl. [17] als Bedingung für Reaktionen 1. Ordnung fällt aber erst, wenn man versucht, mit ihrer Hilfe die $h_{xx'}$ auszurechnen. In Analogie zu dem für $\dot{R}$ erfolgreichen Verfahren kann man nun einen Satz linearer Gleichungen für die $h_{xx'}$ aufstellen von der Form

$$\overset{(i\cdot)}{N}_x = N_x (a_x)^i = \sum_{x'} [H_{x'} (a_{x'})^{i-1} h_{x'x} - H_x (a_x)^{i-1} h_{xx'}]. \tag{19}$$

Das führt für konstante $h_{xx'}$ zu dem unsinnigen Resultat, daß die einzelnen $h_{xx'}$ gleichzeitig Null und einfache Differenzen der a_x sein sollten. Damit ist Gl. [17] für Zermahlungen 1. Ordnung ausgeschlossen. Dies besagt natürlich nicht, daß Gl. [4] allein für solche Zermahlungen zuständig ist. Die Wichtigkeit der Bedingung [4] besteht vor allem darin, daß sie zu einfachen Formeln führt, die eine näherungsweise Behandlung auch komplizierterer Fälle ermöglichen.

Zermahlungen 1. Ordnung, die durch Gl. [4] definiert sind, verträglich.*)

d) Die spezifische Zermahlungscharakteristik Z^*, also jene technisch wichtige Größe, die den Angriff der Mühle auf das Mahlgut beschreibt und die bisher versuchsweise durch den Mittelwert $-{}^1/_2(\dot{R}_x^* + \dot{H}_x^*)$ oder durch $\dot{D}_x^*$ allein angenähert wurde, ergibt sich zu

$$Z^*_x = \sum_{x' < x} h_{xx'} = -a_{(x-1)} = \frac{2{,}3}{t} \lg \frac{R^0_{(x-1)}}{R^t_{(x-1)}}. \qquad [22a]$$

Für kleine Intervallbreite Δ ist a_{x-1} nahezu gleich a_x, so daß man

$$Z^* = a \qquad [22b]$$

schreiben kann. Für kleine Mahldauern erhält man dann zufolge Gl. [20b]

$$Z^* = a = \frac{\dot{R}}{R} = \frac{\dot{R}H}{RH} = \frac{\dot{R}H}{HR} = \dot{R}^* \frac{H}{R}$$

oder

$$\frac{Z^*}{\dot{R}^*} = \frac{H}{R}. \qquad [22c]$$

D. h., die aus der Kornklasse x auswandernde Stoffmenge verhält sich zu der aus allen größeren Klassen zusammen auswandernden Gesamtmenge so wie die in Klasse x enthaltene Pulvermasse zur Masse aller größeren Körner. Dieses anschauliche Ergebnis ist ebenfalls eine unmittelbare Folge des Ansatzes [4].

Die Formeln [22] beantworten die Frage „wo mahlt die Mühle" in ungemein einfacher Weise und präsentieren die Geschwindigkeitskoeffizienten a_x als direktes Maß für den Mühlenangriff.

Die Frage „wohin mahlt die Mühle" läßt sich nicht so leicht eindeutig beantworten; denn definiert man die Bildungscharakteristik B_x als jene Stoffmenge, die pro Zeiteinheit aus allen Kornklassen x' in die Klasse x gelangt, dann läßt sich der spezifische Wert B^*_x nicht einfach dadurch bilden, daß man durch H_x dividiert. Ich schlage daher als spezifische Bildungscharakteristik B^*_x jenen Bruchteil B_x/R_x von R_x vor, der pro Zeiteinheit aus allen Kornklassen mit $x' > x$ in die angrenzende Kornklasse x gelangt. Dieser spezifische Wert beschreibt das Verhalten eines Mahlgutes, für das $R_x = 1\,g$ gilt. Man findet

$$B^*_x = \sum_{x' > x} h_{x'y_x} \frac{H_{x'}}{R_{x'}} = h_{x'x}, \qquad [23a]$$

oder für kleine Intervallbreiten

$$B^* = -\left(\frac{dZ^*}{dx}\right) \Delta. \qquad [23b]$$

e) In den meisten praktischen Fällen ist Gl. [4] nur mit mehr oder weniger guter Näherung verwirklicht (vgl. Abb. 3). Solange noch keine exakteren Methoden zur mathematischen Behandlung von Zermahlungen solcher Art existieren, schlage ich folgendes Auswertungsverfahren vor:

Eine Funktion $\lg R^t_x = F(t)$ mit variablem Neigungswinkel wird zu jedem gewünschten Zeitpunkt durch ihre Tangente ersetzt, deren Neigungswinkel dann zeitabhängige a^t_x liefert. Setzt man diese variablen Geschwindigkeitskoeffizienten in die Formeln [21] bis [23] ein, dann erhält man die zeitabhängigen Werte für die interessierenden Größen $h_{xx'}$, Z^*_x und B^*_x. Zu einem ähnlichen Resultat gelangt man, wenn man in den Formeln [20] bis [22] R^0_x und R^t_x durch die den Mahldauern t_1 und t_2 entsprechenden Werte $R^{t_1}_x$ und $R^{t_2}_x$ und t durch $(t_2 - t_1)$ ersetzt. Das vorgeschlagene Verfahren ist natürlich nur dann sinnvoll, wenn die dabei erhaltenen $h_{xx'}$ wenigstens einigermaßen konstant sind. Für den Fall großer Veränderungen müssen genauere Rechenmethoden angewandt werden, die in einer weiteren Arbeit entwickelt werden sollen.

3. *Praktische Anwendungsbeispiele*

A. Rosin-Rammlersche Zermahlungsprozesse 1. Ordnung

Es handelt sich hier um Zermahlungsprozesse, die durch eine lineare Zeitabhängigkeit des Rosin-Rammlerschen Parameters b bzw. durch die Gleichung

$$R^t_x = 100\, exp\,[-(b + \dot{b}t)\, x^c] \qquad [24]$$

*) Man könnte wohl zunächst negative $h_{xx'}$ mit $x > x'$ als Anzeichen von Sinterung auffassen; dann müßten jedoch die entsprechenden $h_{x'x}$ dieselben von Null verschiedenen, positiven Werte haben. Das ist zufolge Formel [15] unmöglich. Zum selben Resultat führt eine physikalische Überlegung. R_{x-1} ist definitionsgemäß immer kleiner oder höchstens gleich R_x. Wenn aber $|a_{(x-1)}| > |a_x|$ ist, dann würde nach einer bestimmten Zeit R_{x-1} notwendigerweise kleiner als R_x, falls die a_x konstant sind. Konstante a_x sind daher in diesem Fall unmöglich, d. h. es kann dann keine Zermahlung 1. Ordnung vorliegen. Zum Beweis bildet man

$$\frac{R^t_{x-1)}}{R^t_x} = \frac{R^0_{(x-1)}\, exp\,(a_{(x-1)}\, t)}{R^0_x\, exp\,(a_x\, t)}$$
$$= (1 - |\varepsilon|)\, exp\,[t\,(a_{(x-1)} - a_x)]$$

$= 1 + |\varepsilon|$ oder $t\,(a_{(x-1)} - a) = \ln \dfrac{1 - |\varepsilon|}{1 + |\varepsilon|} = -2\,|\varepsilon|$.

Diese Gleichung hat eine reelle, positive Lösung für t, falls $|a_{(x-1)}| > |a_x|$.

charakterisiert sind. Der Parameter c wird als konstant angenommen. Hier gelten die folgenden Formeln:

$$\dot{R}_x = R_x\, a_x,$$
$$a_x = -\, x^c\, \dot{b},$$
$$h_{xx'} = a_{(x'-1)} - a_{x'} = [\, x'^c - (x'-1)^c \,]\, \dot{b},$$
$$Z^*_x = -\, a_{(x-1)} = (x-1)^c\, \dot{b},$$
$$B^*_x = h_{x'x} = [\, x^c - (x-1)^c \,]\, \dot{b}.$$

Diese Formeln wurden für den speziellen Fall

$$n = 6, \quad \Delta = 100\,\mu, \quad c = 2, \quad b = 0{\cdot}25 \cdot 10^{-4}\,\mu^{-2},$$
$$\dot{b} = 0{\cdot}025 \cdot 10^{-4}\,\mu^{-2}\,\mathrm{sec}^{-1}$$

ausgewertet; die Ergebnisse können aus Abb. 2 abgelesen werden.

Man sieht, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten $h_{xx'}$ eine lineare Funktion der Größe x' der Zerfallsprodukte sind. Das bedeutet, daß es sich bei diesen Zermahlungen um Zersplitterungen im Hüttigschen Sinn (6) handelt, bei denen keine Kornklassen übersprungen werden. Die bevorzugte Bildung größerer Körner ergibt sich nur, wenn man die Zermahlung gewichtsmäßig analysiert, und ist dann ganz natürlich. Sie verschwindet, wenn man die Zahl der entstehenden Körner untersucht. Im Gegensatz zu $h_{xx'}$ bzw. zu B^* erweist sich die spezifische Zermahlungscharakteristik Z^* als eine monoton wachsende Funktion von x, die in dem Bereich über 200 μ mit dem Näherungswert $-{}^1/_2\,(\dot{R}_{x-1} + \dot{H}_x)$ zahlenmäßig identisch ist; nur unterhalb 200 μ weicht dieser Näherungsausdruck von dem korrekten Wert Z^* ab und täuscht durch die negativen Werte Sinterungsprozesse bei kleiner Korngröße vor (gestrichelte Linie in Abb. 2).

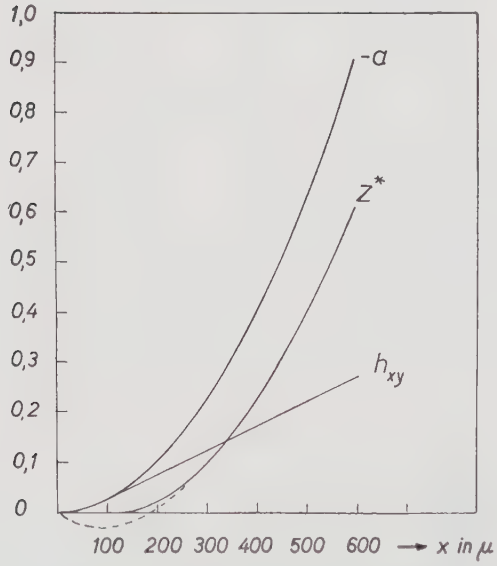

Abb. 2. Die spezifischen Zermahlungsfunktionen Z^* und B^* und die Geschwindigkeitskoeffizienten $h_{xx'}$ und a_x für eine Rosin-Rammlersche Zermahlung 1. Ordnung. Bei der Kurve für die $h_{xx'}$ stellt die Abszisse die Korngröße x' der Zermahlungsprodukte dar.

B. Die Zermahlung von Quarzsand

Die teilweise stark gekrümmten Linien der Abb. 3, welche die Funktion $\lg R^t_x = F(t)$ darstellen, zeigen, daß Quarzsand nicht zu den einfachen, durch Gl. [4] definierten

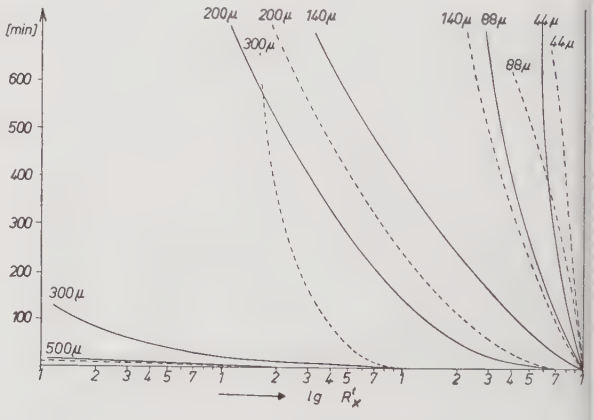

Abb. 3. Der Rückstand R^t_x als Funktion von Mahldauer t, Korngröße x und Durchmesser d der mahlenden Stahlkugeln.

(Volle Linien $d = 15$ mm, gestrichelte Linien $d = 5$ mm.)

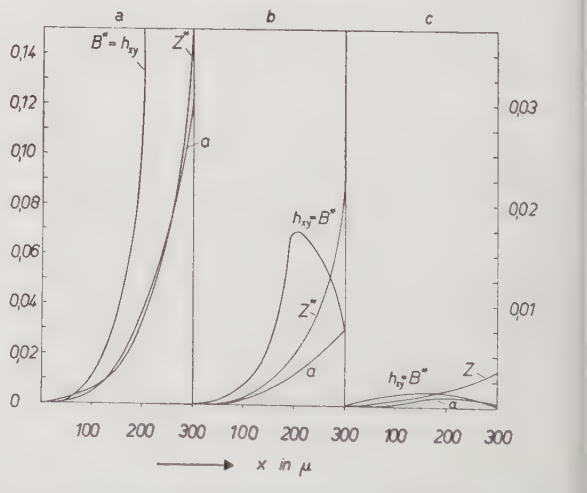

Abb. 4. Die Zermahlungsfunktionen a, $h_{xx'}$, Z^* und B^* als Funktion der Mahldauer t, der Korngröße x und des Durchmessers d der mahlenden Stahlkugeln.

a) $t = 0$, d = 15 mm; b) $t = 0$, $d = 5$ mm; c) $t = 360$ Min., $d = 5$ mm. Linker Ordinatenmaßstab gilt für die Funktion a_x, rechter für $h_{xx'}$, Z^* und B^*

Systemen gehört. Die Zermahlungsfunktionen $h_{xx'}$, Z^* und B^* werden daher durch das in Paragraph e) des vorigen Abschnittes vorgeschlagene, grobe Näherungsverfahren bestimmt. Die in Abb. 4 dargestellten Ergebnisse sind infolgedessen ziemlich unsicher.

Qualitativ ergibt sich aus den Kurven für a und Z^*, daß die Mühle in den großen Kornklassen, mit großen Stahlkugeln und zu Beginn der Mahlung am besten mahlt. Letzteres dürfte auf die in mannigfacher Weise hemmende Wirkung des Feinkorns zurückzuführen sein. Die Kurven für $h_{xx'}$, bzw. B^*, zeigen, daß kleine Kugeln eine selektive Wirkung haben, die bei den großen Kugeln nicht beobachtet werden konnte. Sie haben, in Gewichtsprozent ausgedrückt, die Tendenz, Körner von 150 —200μ Durchmesser zu erzeugen.

Zusammenfassung

Es wird versucht, die Zermahlungskinetik in formaler Analogie zur chemischen Reaktionskinetik zu entwickeln. Zu diesem Zweck werden Geschwindigkeitskoeffizienten $h_{xx'}$ und Reaktionsordnungen durch die folgenden Definitionsgleichungen eingeführt: (H_x ist Menge an Körnern mit Durchmesser x, $H_{xx'}$ ist Menge an Körnern mit Durchmesser x, die pro Zeiteinheit in Körner mit Durchmesser x' verwandelt werden).

$$H_{xx'} = H_x h_{xx'}$$

$$h_{xx'} = \text{const} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{ 1. Ordnung,}$$

$$h_{xx'} = \sum_y h^y_{xx'} H_y \quad \ldots\ldots\ldots \text{ 2. Ordnung,}$$

$$h_{xx'} = h^0_{xx'} + \sum_y h^y_{xx'} H_y \quad \ldots \text{ gemischte Ordnung.}$$

Der einfachste Fall einer Zermahlung 1. Ordnung ist durch die Gleichung

$$R^t_x = R^0_x \, exp\,(a_x t)$$

charakterisiert. In diesem Fall lassen sich die Zermahlungsfunktionen $h_{xx'}$, Z^*_x = spezifische Zermahlungscharakteristik und B^*_x = spezifische Bildungscharakteristik mittels einfacher Formeln berechnen. Man findet

$$Z^*_x = -a_{(x-1)} \text{ und } B^*_x = h'_x = a_{(x-1)} - a_x.$$

Diese Formeln bilden den Ausgangspunkt zur näherungsweisen Behandlung komplizierterer Fälle.

Zwei praktische Beispiele werden diskutiert.

Literatur

1) Bennet, J. G., J. Inst. Fuel **15** (1936).

2) Koppe, H., Nachr. d. Akad. d. Wissensch. in Göttingen, Math. Phys. Kl. 1946.

3) Smekal, A., Z. Physik **103**, 495 (1936).

4) Hüttig, G. F., Dechema-Monographien **21**, 96 (1952).

Bericht über das Internationale Symposium über die Reaktivität der Festkörper in Göteborg Juni 1952 (im Druck).

Mh. Chem. **84**, 272 (1953).

G. F. Hüttig, W. Ebersold und H. Sales, Radex Rundschau (im Druck).

5) Theimer, O. u. F. Moser, Kolloid-Z. **128**, 68 (1952).

6) Hüttig, G. F. (im Druck).

*) Die diesem Beispiel zugrunde liegenden Experimente wurden von W. Ebersold im Institut für anorg. u. physik. Chem. der Technischen Hochschule Graz durchgeführt.

Aus dem Chemical Laboratory, University of Allahabad, India

Fällung von braunem und gelbem wäßrigen Eisenoxyd*)

Teil 3: Adsorption arseniger Säure

Von Sita Ram Gupta und Satyeshwar Ghosh

(Eingegangen am 2. Juli 1953)

In einer früheren Arbeit (1) berichteten wir über die Fällung von braunem Eisenhydroxyd aus Eisenchloridlösung mit Alkalien (wie Natriumhydroxyd), deren Konzentrationen kleiner gehalten sind als die theoretisch zur Fällung äquivalente Menge. Bei Gegenwart eines Elektrolyten fällt dann zunächst nur ein Teil des braunen hydratisierten Oxydes aus. Danach beginnt die sehr langsame Abscheidung der gelben Modifikation des Hydroxydes. Es ließ sich zeigen, daß diese gelbe Modifikation nur schwach mit Anionen verunreinigt ist, was auf die nichtbasische Natur des Salzes hindeutet. Diese Eisenhydroxydproben unterscheiden sich bemerkenswert von einer braunen Modifikation, die man bei der Reaktion äquivalenter Mengen Eisenchloridlösung und Natronlauge erhält. Unterschiede bestehen in der chemischen Reaktionsfähigkeit, der katalytischen Wirkung, z. B. bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxyd etc.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Adsorptionskapazität der verschiedenen Modifikationen des hydratisierten Eisenoxydes gegenüber arseniger Säure, die bekanntlich stark adsorbiert wird.

*) Übersetzt von Dipl.Chem. K. Jäckel, Marburg/L.

Experimentelles

Verschiedene Proben hydratisierten Eisenoxydes wurden durch Reaktion von Natriumhydroxyd, Kaliumsulfat und Eisenchlorid in wäßriger Lösung hergestellt (10 ccm einer 0,298-n-Natronlauge, 20 ccm einer 0,491-n-Kaliumsulfatlösung, 100 ccm einer 0,099-n-Eisenchloridlösung, aufgefüllt auf 200 ccm). Der unmittelbar gebildete braune Niederschlag wurde durch Zentrifugieren abgeschieden und die klare Lösung bei ungefähr 30° in Jenaer-Glas-Flaschen aufbewahrt, bis im Verlaufe von etwa sechs Stunden die gelbe Modifikation des Eisenhydroxydes vollständig ausgeschieden war (Probe 1—Y). Analog wurde die braune Modifikation durch Zugabe von 40 ccm der Natronlauge hergestellt (Probe 4—B und die entsprechende gelbe Probe 4—Y). Eine andere bekannte Form braunen Eisenhydroxydes wurde durch Reaktion äquivalenter Mengen Eisenchloridlösung und Natronlauge dargestellt (Probe B—Äqu.). Die Niederschläge wurden mit kaltem destilliertem Wasser solange ausgewaschen, bis sie frei von Chlor-, Sulfat- und Eisenionen waren. Darauf wurden die einzelnen Proben in wäßrige Suspensionen aufgeschwemmt und deren Eisengehalte bestimmt. Für die Adsorptionsversuche befanden sich in je 100 ccm Suspension 0,00225 g-Atom Eisen und eine bestimmte Menge arseniger Säure. Nach gutem Durchschütteln blieben die Proben über Nacht bei ungefähr 30° stehen. Sobald sich das Hydroxyd abgesetzt hatte, wurde in der überstehenden klaren Flüssigkeit jodometrisch Arsen bestimmt. Die Differenz zwischen Anfangs- und Endkonzentration gibt die an den Niederschlag adsorbierte Menge arseniger Säure.

Diese Untersuchungen erfolgten auch an Proben, die 20 Stunden, 5 und 15 Tage gealtert waren.

Tabelle 1

Alterung	Anfangskonzentration $As \cdot O_3$ [g-Ion]	Adsorbierte Menge $As \cdot O_3$ [g-Ion] I. Probe I—Y	II. Probe 4—Y	III. Probe 4—B	IV. Pr. B—Äqu.
20 Std.	0,00470	$50 \cdot 10^{-5}$	57	70	106
	0,00313	42	44	61	93
	0,00235	38	39	52	83
	0,00156	29	33	40	70
5 Tage	0,00494	36	47	46	88
	0,00328	32	39	36	83
	0,00247	27	38	34	79
	0,00164	25	25	28	58
15 Tage	0,00502	33	44	41	64
	0,00334	23	32	32	63
	0,00251	21	27	28	59
	0,00173	14	17	17	55

Die in den Tabellen wiedergegebenen Adsorptionswerte gehorchen dem Freundlichschen Gesetz. Die Adsorption arseniger Säure an die beschriebenen Eisenhydroxyde zeigt unter gleichen Bedingungen für die verschiedenen Proben die Reihenfolge:

$$B—Äqu. > 4—B > 4—Y > 1—Y$$

Die Adsorptionsfähigkeit steigt also in dem Maße, wie sich die zur Fällung des Niederschlages verwendete Menge Alkali dem äquivalent erforderlichen Betrag nähert.

Der Einfluß der Alterung auf die Abnahme der Adsorptionskapazität der einzelnen Proben ist am stärksten bei B-Äqu. ausgeprägt. Probe 4-B verliert ihre Adsorptionskapazität rascher als 4-Y (gelb) und 1-Y. Diese Abnahme ist, verglichen mit dem Niederschlag B-Äqu. gering. Die gelben Niederschläge 1-Y und 4-Y sind anscheinend vom Zeitpunkt ihrer Bildung ab inert. Daher hat die Alterung nur geringen Einfluß auf ihre Adsorptionskapazität, was auch schon von Baudich und Mitarbeitern (2) für die gelbe Modifikation des Eisenhydroxydes festgestellt wurde.

Die Adsorptionskapazität der braunen Modifikation wird mit zunehmender Alterung geringer, wenn die Fällung aus Eisenchloridlösung mit überschüssigem Ammoniak erfolgt (3). Das kann mit dem Größerwerden der gefällten Teilchen infolge der Alterung zu erklären sein. Probe B-Äqu. ist frisch gefällt amorph. In ähnlicher Weise zeigt sich hier eine auffallende Zunahme der Teilchengröße. Die Ergebnisse unterstützen diese Auffassung für Probe B-Äqu.

Allgemein ergibt sich, daß die zur Fällung der verschiedenen Proben angewendeten Alkalimengen stark die Adsorptionskapazität des Hydroxydes beeinflussen, was von uns schon wiederholt betont wurde. Interessanterweise hat aber Probe 4-B eine wesentlich größere Adsorptionskapazität als Probe 4-Y, obwohl beide mit gleichen Alkalimengen gefällt worden sind. Offenbar ist Probe 4-Y stärker kristallin, weil Probe 4-B augenblicklich niedergeschlagen wird, während sich 4-Y langsam abscheidet (5). Deshalb hat 4-Y eine kleinere aktive Oberfläche, die für das Adsorptionsverhalten maßgebend ist. Die Eigenschaften und damit auch die Adsorptionskapazität des hydratisierten Eisenoxydes hängen in gleicher Weise von der Alterung und der zur Fällung benutzten Alkalimenge, wie von der Geschwindigkeit der Abscheidung aus der Reaktionslösung ab.

Zusammenfassung

Die Adsorption arseniger Säure an gelbes und braunes hydratisiertes Eisenoxyd wurde gemessen. Die gelbe Modifikation hat, verglichen mit der braunen, eine sehr kleine Adsorptionskapazität. Der Alterungseffekt ist für die braune Probe ausgeprägter als für die gelbe. Die Adsorptionskapazität und ihre Änderung durch Altern hängt nicht allein von der zur Fällung benutzten Alkalimenge ab, sondern auch von der Geschwindigkeit ihrer Abscheidung aus der Lösung.

Summary

The adsorption of arsenious acid by hydrated ferric oxides yellow and brown obtained according to the method described in previous paper has been measured. The yellow hydrated ferric oxide has a very little adsorptive capacity as compared to brown samples and the effect of ageing is more prominent for the brown than for the yellow one.

The adsorptive capacity and its change with age of hydrated ferric oxides is not only affected by the amount of alkali used for their precipitation but also depends on their rate of separation from the interacting solutions.

Literatur

1) Gupta und Ghosh, Proc. Nat. Acad. Sci., India **22 A** (Supplement). 3 (1952).

2) Welo und Baudish, Chem. Rev. Page **59**, Vol. 15 (1934).

3) Sen, J. Phys. Chem. **31**, 419 (1927).

4) Dey und Ghosh, J. Ind. Chem. Soc. **27**, 65 (1950); Proc. Nat. Sci. India **19 A**, 158 (1950).

Tewari und Ghosh, Kolloid-Z. **124**, 69 (1951); **124** (1951).

Shaw und Ghosh, J. Ind. Chem. Soc. **27 b**, 79 (1950); **28**, 185 (1951).

5) Weiser, F., Anorg. Colloid Chemistry **Vol. 1**, Seite 4.

Aus dem Chemical Laborator, University of Allahabad, India

Untersuchungen über hydratisiertes Zinnoxyd

Teil I: Fällung durch lösliche Hydroxyde*)

Von N. K. Kulshrestha, A. K. Dey und S. Ghosh

(Eingegangen am 1. Juni 1953)

Über die beiden Modifikationen des hydratisierten Zinnoxydes — gewöhnlich mit α- und β-Zinnsäure bezeichnet — wurde von verschiedenen Autoren berichtet, insbesondere von Mecklenburg (1), Löwenthal (2) u. a. Allgemein übliche Methoden zur Herstellung dieses hydratisierten Oxydes sind 1. die Fällung aus einer vierwertigen Zinnsalzlösung mit Alkali- oder Ammoniumhydroxyd, 2. die Reaktionen einer vierwertigen Zinnsalzlösung mit Salpetersäure. Ebenso wurde über Abhängigkeit der Eigenschaften der Zinnsäuren von der Fällungsmethode berichtet. Im Laufe unserer Untersuchungen über eine große Anzahl hydratisierter Oxyde (3) beobachteten wir Abhängigkeit der Eigenschaften dieser Substanzen von verschiedenen Faktoren: z. B. Konzentration des Fällungsmittels, Fällungstemperatur und Abscheidungsgeschwindigkeit. Wir haben hieraus eine Hypothese über das amphotere Verhalten von Schwermetallhydroxyden entwickelt (4).

Collins und Wood (5) wiesen auf die amphotere Natur des Zinnhydroxydes hin, untersuchten sein Verhalten im einzelnen (6), und wir zeigten eine Methode zur Bestimmung des isoelektrischen Punktes durch Adsorptionsuntersuchungen auf, die mit Erfolg im Falle von Aluminium- und Chromhydroxyd angewendet worden ist (7). Im Rahmen unserer Untersuchung über hydratisiertes Zinnoxyd haben wir quantitativ die Adsorption verschiedener Ionen (8) gemessen und festgestellt, daß die Freundlichsche Isotherme nicht in allen Fällen gültig ist. Sie versagt, wenn Adsorbens und Adsorbat chemisch reagieren.

Wir haben nun in einer großen Anzahl von Fällen eindeutig den Einfluß der hydrolytischen Adsorptionen gezeigt.

In der vorliegenden Arbeitsserie wollen wir über Eigenschaften, Fällung und amphoteres Verhalten berichten. Hier sind vorläufige Ergebnisse über die Fällung hydratisierter Oxyde aus Zinnchloridlösungen mit Hydroxylionen mitgeteilt.

Experimentelles

Es wurden eine reine Zinnchloridlösung durch Zugabe von Zinnchlorid in Salzsäure hergestellt und die Ionenkonzentrationen bestimmt. Die Differenz zwischen diesen Konzentrationen gibt die Menge freier Salzsäure in der Lösung an. 5 ccm der Zinnchloridlösung wurden mit verschiedenen Mengen reiner Natronlauge versetzt. Das Gesamtvolumen betrug stets 20 ccm. Nach Absetzen des Niederschlages (innerhalb von 30 Minuten) wurde auf bekannte Weise die Konzentration von Zinn-, Wasserstoff- oder Hydroxylionen bestimmt. Die Fällung erfolgte bei drei Temperaturen. Die Bestimmung der Alkaliäquivalente ergab sich aus dem zur Neutralisation der freien Säure notwendigen Wert.

Tabelle 1

Fällung mit Natriumhydroxyd
(Endkonz. von $SnCl_4$: 0,07694 g mol/l)

Alkalimenge	Temperatur 20°	50°	70°
zur vollständigen Ausfällung des Zinns	3,3475 äqu.	3,2057 äqu.	3,1347 äqu.
zur Wiederauflösung des Zinns	4,1983 „	4,1986 „	4,1986 „

*) Übersetzt von Dipl.-Chem. K. Jäckel-Marburg/Lahn.

Es schien daher sinnvoll, den Verdünnungseffekt auf die Fällungswerte zu untersuchen. Dafür wurden die Zinnchloridlösung und die Natronlauge je 5- und 10fach verdünnt.

Tabelle 2

Verdünnungseffekt

Alkalimenge	Temperatur 20° Verdünnung 5fach	Verdünnung 10fach
zur vollständigen Ausfällung des Zinns	2,4964 Äqu.	1,078 Äqu.
zur Wiederauflösung des Zinns	4,1986 „	4,1986 „

Außerdem wird die Fällung in Gegenwart von Kaliumsulfat beobachtet. Unter gleichen Bedingungen wurden je 5 ccm 1-n-Kaliumsulfatlösung zugesetzt.

Tabelle 3

Fällung mit Natronlauge in Gegenwart von Kaliumsulfat

Endkonz. von $SnCl_4$: 0,07694 g mol/l

Alkalimenge	Temperatur 20°
zur vollständigen Ausfällung des Zinns	2,6383 Äqu.
zur Wiederauflösung des Zinns	4,1986 „

Für die Adsorptionsmessungen wurden verschiedene Alkalimengen zu 20 ccm Zinnchloridlösung gegeben und auf 100 ccm aufgefüllt. Nach intensivem Durchschütteln setzten sich die Durchschläge innerhalb von 24 Stunden bei konstanter Temperatur ab. Die Äquivalente an Hydroxylionen wurden wieder aus den zur Neutralisation der freien Säure notwendigen Konzentrationen bestimmt. In der überstehenden Flüssigkeit wurde Natrium als Sulfat gravimetrisch, Wasserstoff- und Chlorionen volumetrisch bestimmt. Die Untersuchungen erfolgten bei 30°, 50° und 70°.

Tabelle 4

Adsorption von Natriumionen

Konzentration von $SnCl_4$: 7,0866 mg mol/100 ccm
Konzentration von HCl: 9,3436 mg mol/100 ccm

Zugefügte Alkalimenge im Verhältnis Sn^{4+}: OH^{--} in Äqu.	Adsorbierte Natriumkonzentrationen in mg ion. 30°	50°	70°
1:3,6	13,18	13,52	13,42
1:3,7	13,24	14,04	13,59
1:3,8	14,09	14,20	13,92
1:3,9	14,20	14,68	14,41
1:4,0	14,64	15,10	14,77
1:4,1	15,17	15,57	15,23

Chlorionenadsorption

Konzentration von $SnCl_4$: 7,0866 mg mol/100 ccm
Konzentration von HCl: 9,3436 mg mol/100 ccm

Zugefügte Alkalimenge im Verhältnis Sn^{4+}: OH^{-} in Äqu.	Desorbierte Chlorionenkonzentration in mg ion. 30°	50°	70°
1:3,6	—	0,65	0,85
1:3,7	—	0,51	0,78
1:3,8	1,12	0,45	0,74
1:3,9	0,88	0,31	0,29
1:4,0	0,59	0,29	0,17
1:4,1	0,35	0,24	0,16

Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung

Verhältnis von H: Sn	Wasserstoffionenkonzentration in mg ion. 30°	50°	70°
1:3,6	2,62	2,74	2,98
1:3,7	1,99	2,10	2,38
1:3,8	1,42	1,40	1,69
1:3,9	0,88	0,96	1,335
1:4,0	0,32	0,38	0,56
1:4,1	0,03	0,07	0,15

Diskussion

Die Meßergebnisse zeigen, daß die zur vollständigen Ausfällung des Zinns notwendige Alkalimenge stets kleiner ist, als es dem theoretischen Äquivalent entspricht. Dieser Wert sinkt mit steigender Temperatur ab, während die Hydrolyse ansteigt (Tab. 1). Zinnchloridlösungen neigen bekanntlich zur Hydrolyse (Trübung der Lösung nach längerem Stehen). Übersteigt die Hydroxylionenkonzentration vier Äquivalente, so beginnt die Wiederauflösung des Zinnhydroxydes auf Grund seiner amphoteren Eigenschaft. Tab. 2 zeigt zunehmende Hydrolyse mit stärkerer Verdünnung. In sehr verdünnten Lösungen reichen 25 % der theoretischen Alkalikonzentrationen zur vollständigen Fällung aus. Die Gegenwart von Kaliumsulfat unterstützt die Herabsetzung der Fällungswerte. Im sauren Medium ist die Fällung vollständig (Tab. 4). Der Niederschlag löst sich wieder, sobald die Lösung schwach alkalisch wird. Mit abnehmender Acidität steigt die Natriumionenadsorption, während die der Chlorionen fällt.

Wir haben wiederholt die Abhängigkeit der Adsorption an ein amphoteres Oxyd von der Wasserstoffkonzentration mitgeteilt und gezeigt, daß die basischen oder sauren Eigenschaften des amphoteren Niederschlages durch Einstellung der Wasserstoffionenkonzentrationen reguliert werden können. Obige Ergebnisse bestätigen diesen Gesichtspunkt erneut.

Diese Arbeit gibt nur einige Voruntersuchungen wieder. Eine ausführliche Diskussion über das amphotere Verhalten des Zinnhydroxydes folgt.

Literatur

1) Mecklenburg, Z. anorg. Chem. **64**, 368 (1909); **74**, 207 (1912); **84**, 121 (1914).
2) Löwenthal, Z. Prakt. Chem. **56**, 366 (1852).
3) Dey und Ghosh, J. Ind. Chem. Soc. **24**, 181 (1947); **27**, 66 (1951). — Shaw und Ghosh, J. Ind. Chem. Soc. **27**, 679 (1950). — Mehrotra und Ghosh, Proc. Nat. Acad. Sci., India **15**, 161 (1946); **18**, 111 (1949). — Tewari und

Ghosh, Proc. Nat. Acad. Sci., India, **19**, 167 (1950); Kolloid-Z. **124**, 69 (1951). — Gupta und Ghosh, Proc. Nat. Acad. Sci., India, **21**, 3 (1952). — Shaw, Dey u; Ghosh, Proc. Nat. Acad. Sci., India, **19**, 71 (1950). — Tewari, Dey, Ghosh, Proc. Nat. Acad. Sci., India **21**, 52 (1952). — Dey, Courrent Science **18**, 123 (1949).

4) Dey und Ghosh, Proc. Ind. Sci. Congress, Abs., Chemistry Section (1951).

5) Collins und Wood, J. Chem. Soc., **121**, 441 (1922).

6) Dey und Ghosh, Proc. Nat. Acad. Sci. India, **15**, 143 (1946).

7) Tewari und Ghosh, Kolloid-Z. **124**, 31 (1951); **128**, 19 (1952).

8) Dey und Ghosh, Proc. Nat. Acad. Sci., India, **19** 141 (1950).

Aus dem Staatlichen Prüfungsamt für den Straßenbau, den *Haag*

Das Aufsteigen von Flüssigkeiten in feinzerteilten Materialien

(in Stoffen mit großen Oberflächen)

Von F. J. Nellensteyn

(Eingegangen am 10. Juli 1953)

In einer vorangehenden Arbeit (1) habe ich gesagt, daß aus den verschiedenen Aufsteighöhen einer partiell benetzenden und einer vollkommen benetzenden Flüssigkeit in feinkörnigem Material die freie Oberflächenenergie des festen Stoffes berechnet werden kann.

Die Methode beruht auf folgendem Prinzip:

Wenn eine Flüssigkeit in einem feinkörnigen Material aufsteigt, so treten in der freien Oberflächenenergie und der Energie der Schwerkraft folgende Änderungen ein:

Es verschwindet freie Oberflächenenergie fest-Luft (σ_{sg}), es entsteht freie Oberflächenenergie fest-flüssig (σ_{sl}) und latente Energie der Schwerkraft. Vergleicht man die freie Energie vor und nach dem Aufstieg, so konstatiert man eine Abnahme der freien Energie, welche im Gleichgewichtszustand maximal ist.

Denkt man sich den festen Stoff, z. B. Sandkörner in einem Glaszylinder von solchem Durchmesser, daß der Einfluß des Glaswand vernachlässigt werden kann, und läßt man von unten die Flüssigkeit aus einem kommunizierenden Gefäß zu, so steigt diese zu einer Höhe h.

Ist pro cm Steighöhe die Oberfläche des festen Stoffes F cm² und das Volumen der Flüssigkeit V cm³, ϱ das spezifische Gewicht der Flüssigkeit und G die Konstante der Schwerkraft, so nimmt die totale freie Energie nach dem Aufstieg ab mit:

$$Q = F\,(\sigma_{sg} - \sigma_{sl})\,h - V\varrho G h\,{}^1\!/_2\,h$$

Im Gleichgewichtszustande (Steighöhe h) erreicht diese Abnahme ein Maximum, also wird dann:

$$\frac{dQ}{dh} = F\,(\sigma_{sg} - \sigma_{sl}) - VG\varrho h = 0$$

$$\sigma_{sg} - \sigma_{sl} = \frac{V}{F} h\varrho G \qquad [1]$$

Diese Formel gilt allgemein; zu bemerken ist aber, daß: a) für völlig benetzende Flüssigkeiten nach den früher angegebenen Benetzungsgesetzen (2)

$$\sigma_{sg} - \sigma_{sl} = \sigma_{lg}$$

wird, was zu der Formel führt

$$\sigma_{lg} = \frac{V}{F} h\varrho G; \qquad [2]$$

b) bei partiell benetzenden, nicht haftenden Flüssigkeiten h negativ ist;

c) die oben erwähnten Benetzungsgesetze für partiell benetzende Flüssigkeiten die Gleichung $\sigma_{lg} = \sigma_{sg} + \sigma_{sl}$, geben hieraus und aus Formel [1] folgt:

$$2\,\sigma_{sg} = \sigma_{lg} + \frac{V}{F} h\varrho G. \qquad [3]$$

Wenn man die Steighöhen von zwei Flüssigkeiten in demselben körnigen Material bestimmt, erst mit einer total benetzenden Flüssigheit, Steighöhe h_1 und freie Oberflächenenergie gegen Luft $\sigma_{l_1 g}$, so läßt sich bei Einsetzen dieser Werte in Formel [2] $\frac{V}{F}$ bestimmen: $\frac{V}{F} = \frac{\sigma_{l_1 g}}{h_1 \varrho_1 G}$

Substituiert man anschließend diesen Wert in Formel [3] für eine partiell benetzende Flüssigkeit (Steighöhe h_2, freie Oberflächenenergie gegen Luft $\sigma_{l_2 g}$) dann findet man σ_{sg};

$$2\,\sigma_{sg} = \sigma_{l_2 g} + \sigma_{l_1 g} \cdot \frac{h_2 \varrho_2}{h_1 \varrho_1} \qquad [4]$$

Beispiele:

Als total benetzende Flüssigkeit wird genommen 96%iger Äthylalkohol, als partiell benetzende: Wasser.

Verschiedene holländische Dünen- und Flußsande ergaben für σ_{sg} Werte zwischen 43 und 49 Erg/cm², im allgemeinen also ziemlich stark hydrophob, was mit praktischen Erfahrungen über den Widerstand gegen Verdrängung durch Wasser von mit Asphaltbitumen umhülltem Sand übereinstimmt.

Weitere theoretische Folgerungen:

1. Die Ableitung der Laplace'schen Formeln für Kapillaren

Die Kapillaren sind ebenfalls gekennzeichnet durch eine große Oberfläche im Verhältnis zum Inhalt des Hohlraums, hier aber nicht verursacht durch eine feine Verteilung regellos orientierter Teilchen, sondern durch eine bestimmte Form. Das Verhältnis zwischen Inhalt und Oberfläche verschiebt sich bekanntlich zu Gunsten der Oberfläche, wenn der Zylinder enger wird. Man kann daher die Formeln 1 und 2 ohne weiteres auf Kapillaren anwenden.

Für Kapillaren (Radius r, Steighöhe h) ist

$$F = 2\pi rh \text{ und } V = \pi r^2 h.$$

Substituiert in Formeln 1 und 2:

$$\sigma_{sg} - \sigma_{sl} = {}^1/_2\, rh\varrho g \text{ und } \sigma_{lg} = {}^1/_2\, rh\varrho g.$$

Dies sind die bekannten Laplace'schen Formeln (3), welche gewöhnlich als Ausgangsbasis gewählt worden sind. Den allgemeinen Fall stellt jedoch gerade der Aufstieg einer Flüssigkeit in einem feinkörnigen Material dar, aus dem sich der Aufstieg in einem Kapillarrohr spezialisieren läßt.

Das Prinzipielle ist die Wirkung der Oberfläche. Die Annahme, daß in dergleichen Materialien gleichsam Kapillaren existieren (4), ein Kapillarensystem, ist eine mögliche Arbeitshypothese, weiter nichts.

Mit dieser Oberflächenwirkung hängt auch die Tatsache zusammen, daß man aus der Steighöhe leicht die spezifische Oberfläche eines körnigen Materials berechnen kann.

2. Bestimmung der spezifischen Oberfläche von feinkörnigem Material

Ist die Steighöhe einer total benetzenden Flüssigkeit h, die spezifische Oberfläch (d. h. die Oberfläche von 1 cm³ des festen Stoffes (massiv)) x und der Hohlraum p %, dann ist, wenn a das totale Volumen pro cm Steighöhe vorstellt: $V = a\,\frac{p}{100}$.

Das Volumen des festen Stoffes pro cm Steighöhe ist dann $a\,\frac{100-p}{100}$ und $F = x \cdot a\,\frac{100-p}{100}$, Substituiert in Formel [2]:

$$\sigma_{lg} = \frac{p}{100-p}\,\frac{h\varrho G}{x}$$

$$x = \frac{p}{100-p}\,\frac{h\varrho G}{\sigma_{lg}}$$

Beispiele:

Von derselben Fraktion verschiedener Dünen- und Flußsande, nämlich zwischen den Sieben 0.34 und 0.38, im Mittel also 0.36 mm, wurde nach dieser Methode die spezifische Oberfläche bestimmt. Gefunden wurden Werte von 210 bis 270 cm².

Die Sandkörner sind ziemlich regelmäßig geformt. Die gefundenen Werte weichen deshalb auch nicht stark von den für reine Kugeln von 0.36 mm Durchmesser berechneten Werten ab: 167 cm².

Gebrochenes Steinmaterial zeigt im allgemeinen eine viel größere spezifische Oberfläche, meistens 400—500 cm² für dieselbe Korngröße. Eine sehr hohe spezifische Oberfläche zeigte der Globigerinnen Kalkstein aus natürlichem Buton-Asphalt, nämlich 1100 cm² bei 0.36 mm mittlere Korngröße.

Die Leistungsfähigkeit dieser Bestimmungsmethode und damit die Gültigkeit ihrer theoretischen Ableitung kann leicht mit gleichmäßigem körnigem Material von rein kugeliger Form geprüft werden, z. B. mit Glasperlen, die mikroskopisch ausgemessen wurden. 95% der Perlen hatte einen Durchmesser von 0.330 bis 0.450 mm, Mittel 0.390 mm. Die Perlen waren sehr gut kugelförmig.

Die berechnete spezifische Oberfläche nach der Formel $\frac{6}{\text{Diameter}}$ betrug also 154 cm². Nach der Steighöhe-Methode wurde 148 cm² gefunden. Diese Übereinstimmung ist durchaus befriedigend.

Zusammenfassung:

Der Aufstieg von Flüssigkeiten in irgendeinem feinkörnigen Material und die energetische Behandlung der dabei auftretenden Fragen wird als primär betrachtet, als allgemeine Darstellungsart für sämtliche Probleme von Flüssigkeitsbewegungen in Material mit großer Oberflächenentwicklung. Der Aufstieg von Flüssigkeiten in Kapillaren stellt damit nur einen speziellen Fall vor. Die Laplace'schen Formeln für den Aufstieg in Kapillaren können aus den allgemeinen energetischen Formeln für den Aufstieg in feinkörnigen Stoffen sofort abgeleitet werden.

Aus dem Aufstieg von total benetzenden Flüssigkeiten in feinkörnigem Material läßt sich die spezifische Oberfläche dieses Materials berechnen. Die Richtigkeit dieser Methode wurde verifiziert mit rein-kugelförmigen Glasperlen.

Literatur.

1) F. J. Nellensteyn, Kolloid-Z. **132**, 12 (1953).

2) F. J. Nellensteyn, Chem. Weekblad (1938), **35**, 283.

3) H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1930), Band I, S. 22.

4) J. Versluys, De capillaire werkingen in den bodem (Amsterdam 1916). J. H. Engelhardt, Bijdrage tot de kennis van capillaire verschijnselen in verband met de heterogeniteit van den grond (Groningen 1928).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Erscheinungstermin ca. innerhalb 2 – 6 Wochen nach Einreichung. Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnung mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H.* ***Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

From the Department of Pathology (Haematology), Postgraduate Medical School of London and the Department of Physics, Northampton Polytechnic Institute, London and the Department of Geology, University of Glasgow

Oriented Macro-molecular Inclusions in Ionic Crystals, and their Relationship to Crystal Growth

By J. C. White, P. C. Elmes, A. Walsh, and N. Rast

With 5 illustrations

(Eingegangen am 29. Juli 1953)

Several asymmetric proteins have been obtained as fibrous inclusions within ionic crystals, notably with alkali halides of the cubic system, but with other systems also. The crystals are deposited by slow evaporation at room temperatures of drops of solution containing salt and protein. (1)

Macromolecules other than fibrous proteins may form inclusions within crystals, and water-soluble carboxymethyl cellulose gives fibres which possess positive sign of birefringence with respect to fibre length, and in many respects are similar to fibres formed by deoxyribonucleoprotein, mucoprotein and fibrinogen.

The dimensions of the individual inclusions vary somewhat with the nature of the macro-molecule, but the maximum diameter is of the order of 0,2 — 0,4 μ. By studying the fibres in the electron microscope (Fig. 1) after removal of the host crystal with a solvent which does not dissolve the fibres (methanol in the case of sodium chloride), fibrils of deoxyribonucleoprotein as small as 90 Å diameter have been seen (2). The length of the fibres varies with the size ot the host crystals ; the sodium chloride hopper crystals are usually 1—3 mm. in horizontal dimensions.

Habit Modification: The macro-molecules have little effect on the crystal habit, thus differing from the general effect of colloids (3). Sodium, potassium and lithium chlorides grow in hopper form, as from simple solution under these conditions. Deoxyribonucleoprotein orients poorly in dendritic crystals of ammonium chloride, but when modified by the presence of urea, (4,5,6) fine fibrous inclusions of deoxyribonucleoprotein lie normal to the (100) and (010) faces of the prismatically-developed crystals. On the other hand, albumin and γ-globulin orient poorly in sodium chloride, but development is frequently octahedral.

Mechanism of Orientation in Sodium Chloride: The fibre-containing crystals lie on a cube face, in the form of a flattened hopper. The buried nucleus is usually visible and may be irregular. Development by layered overgrowth (7) is evident when the surface is studied by means of replicas (figs. 2 & 3). Sometimes the main nucleus is eccentric and secondary nuclei are present.

Fig. 1. Low-power electron micrograph of deoxyribonucleoprotein inclusions in sodium chloride crystal, after solution of host-crystal in methanol. Unshadowed. x 7000

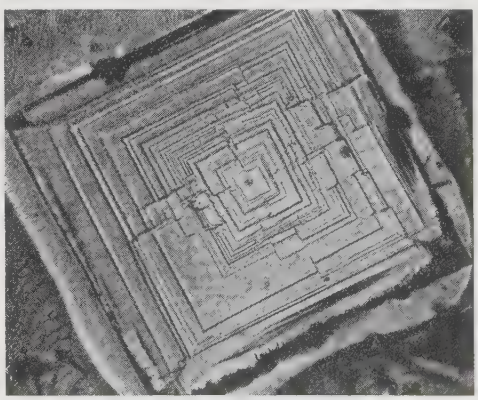

Fig. 2. Methacrylate drying replica of surface of sodium chloride crystal containing deoxyribonucleoprotein fibres, shadowed by silica and gold-palladium. x 108

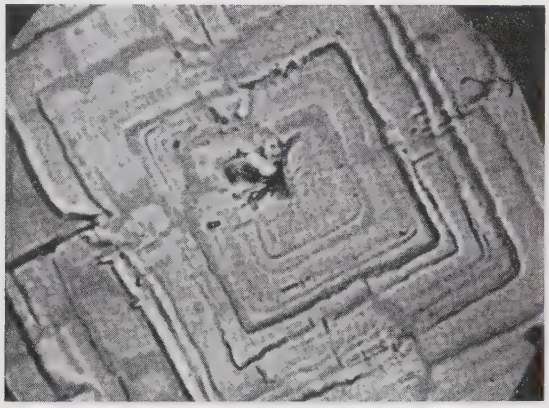

Fig. 3. High-power view of the central region of the crystal replica in fig. 2, showing the nuclear region surrounded by overlapping hopper plates. Note the situation of the cleavage-planes, which contain the fibrous inclusions. x 875

The four fibre-sets lie in (001) cubic planes, and are normal to (100) and (010) following the cleavage planes. They have stepped margins, and between any two sets at right angles an area of pure salt ocours, the edges of which are parallel or widen peripherally (figs. 4 & 5).

Fig. 4. Similar crystalas Fig. 2 by phase-contrast. x 105

Fig. 5 Ditto, in polarised light to show situation of deoxyribonucleoprotein fibres

On focussing downwards, the fibres coming into focus are dislocated towards the clear area, suggesting that the latter is pyramidal in shape and represents (111) development of the cube rather than (110). The growth pressure would be greatest here initially, but orientation of the protein molecules would follow the cleavage planes of the (100) cube faces. Though these are more slowly developing, ultimately they are the lines of maximal growth and obliterate the vicinal faces. As is sometimes seen with hopper crystals of pure sodium chloride, etchings are present on the corners of the fibre-containing crystals. (fig. 2)

Fibre formation is similar with deoxyribonucleoprotein, mucoprotein, and carboxymethyl-cellulose, but with fibrinogen the adjacent fibre-sets are almost in contact and the clear zones are very narrow. The vicinal faces in this case must be eliminated very rapidly by (100).

Deoxyribonucleoprotein Fibres in Crystals of Non-cubic Symmetry: Tetragonal potassium dihydrogen phosphate crystallises in flattened prisms terminated by pyramids, lying on the (110) prism-face and frequently twinned. Layered overgrowth is prominent. (5) Orientation of deoxyribonucleoprotein is good, and is seen in crystals by phasecontrast, or in the fibres stained after solution of the salt. They are contained in (110) plane, normal to the 4-fold axis of the prism, and to the (111) planes of the bipyramid, and again seem to follow cleavage-planes. The results are similar with $(NH_4)\,H_2\,PO_4$.

Good fibres are found in orthorhombic tablets of ammonium and potassium sulphates. Barium salts of nucleic acids are insoluble, but even dendrites of monoclinic barium chloride contain linear inclusions, and orientation is good in cubic barium nitrate.

Comment.: Cleavage planes may provide natural channels for orientation of the macro-molecules. In sodium chloride a slight contraction normal to (100) plane is known to occur. [8] The fibrous inclusions would not only follow but extend the imperfection.

Dye anions and cations may profoundly modify crystal growth and habit by preferential adsorption and orientation on planes and faces. (6,9) In the case of sodium chloride however, Frondel (10) found no habit modification by dyes, and concluded that substitutional attachment of polar groups of the dye into the crystal is unlikely. The far larger molecules of fibrous proteins or esterified cellulose have not caused habit modification in any of the examples studied. It seems probable that the asymmetry of the giant molecules is the chief factor in determining their alignment within lacunae of the growing crystal lattice. None the less, charge effects arising from the ionic character of both salt and proteins may be important in maintaining the latter in the extended state.

Summary

1. Deoxyribonucleoprotein, bronchial mucoprotein, fibrinogen and carboxymethyl-cellulose form oriented fibrous inclusions in a wide range of ionic crystals.
2. Fibrous inclusions form in crystals of various symmetry classes, but the phenomenon is particularly evident with the alkali halides, crystallising in hopper form. The fibres are then contained in (001) cubic planes, and follow the cleavage planes of the [100] cube faces.
3. Habit modification of the crystals does not occur.

Zusammenfassung:

1. Desoxyribonukleprotein, Bronchial-mucoprotein, Fibrinogen und Carboxy-methyl-Zellulose sind be-

fähigt, orientierte faserige Einschlüsse in zahlreichen Jonenkristallen zu bilden.

2. Derartige Einschlüsse können in Kristallen verschiedenster Symmetrieklassen auftreten, doch ist die Erscheinung besonders ausgeprägt bei Alkalihalogeniden, wenn diese als vierzählige Pyramiden (Hopper-Form) kristallisieren. Die Fasern liegen dann in den [001]-Flächen und folgen den Spaltenebenen [100].

3. Trachtmodifikation der Kristalle tritt nicht auf.

References

1. White, J. C., and Elmes, P. C., Nature, Lond. **169**, 151 (1952).
2. White, J. C., Elmes, P. C., and Walsh, A. In the press.
3. Chamot, E. M., and Mason, C. W., Handbook of Chemical Microscopy. Vol. 1, p. 334 (New York and London, 1949).
4. Retgers, J. W., Z. physik. Chem., **12**, 582 (1893).
5. Bunn, C. W., Proc. Roy. Soc. London. **141**, 567. (1933).
6. Buckley, H. E., Chrystal Growth (New York and London 1951).
7. Bunn, C. W., and Emmett, H., Disc. Faraday Soc. **5**, 119 1949).
8. Seitz, F. The Modern Theory of Solids. pp. 97—98. (New York and London, 1940.)
9. Buckley, H. E., Disc. Faraday Soc. **5** 243, (1949).
10. Frondel, C., American Mineralogist. **25**, 91 (1940).

Wissenschaftlich-technische Sammelberichte

The Evolution of Paper Chromatography

I. Radial Paper Chromatography

By Herbert Weil (London)

(Eingegangen am 15. Mai 1953)

Introduction

The course, chromatography has taken, can be summed up as follows: Chromatography originated as an empirical procedure, was then applied as a research method, and it becomes now an industrial unit-operation. In this context, a historical phase of chromatography is supposed to begin when a hitherto unknown fundamental utilization of the chromatographic principle takes place. Empirical elements, however, are still involved in present-day chromatographic arrangements, and chromatographic research is gaining momentum yet.

Before the evolution of radial paper chromatography will be reviewed, the meaning of the term chromatography has to be defined. By chromatography those processes are meant which allow the resolution of mixtures by effecting separation of some or all their components in concentration-zones or in phases different from those in which they are originally present, irrespective of the nature of the force or forces, causing the substances to move from one phase to another. Some distinct spatial separation must have taken place if a particular fractionation is called a chromatographic separation. On the other hand, a mere improvement of the separation-factor by subsequent passing through of the pure solvent of the solution is not an essential feature of a chromatographic system. Further, enhanced distribution of substances between two solvents etc., achieved by repeated distribution, cannot be described as a chromatographic process, as no spatial distinct fractionation in one operation-step is effected. Certain fractionation-treatments such as extractive distillation of hydrocarbons are likewise outside the pale of chromatography. Finally, separations cannot be called chromatographic in which only two products are obtained, a fraction, indiscriminately retained on the substrate, and a second repulsed fraction. Adsorptive filtration, e. g., is no chromatographic system as the adsorbate is deposited through the whole adsorption-range ad equilibrium, whilst a filtrate is discharged. The proposed definition of chromatography is pragmatic, and conforms to the practical use of the term.

Chromatography has a long history. Column chromatography as well as paper chromatography were probably employed empirically in antiquity. Stratification-effects may have been observed at the purification of muddy water, passed through filters of sand and such like material, as mentioned by Aristotle. Pliny (1) has preserved a papyrus spot test for examination of a pigment. No genuine chromatographic method, however, used by Sumerians, Hindus, Egyptians etc. has been unearthed so far. But, it is sufficient for the purpose of this study to put on record that column chromatography has been devised as a scientific tool, many years before Tswett (2, 3) published his first paper on column chromatography. Scientific paper chromatography too was not initiated by Schoenbein in 1861, as usually believed. Paper chromatographic research was carried out decades before the first relevant paper of this author (4, 5) was written.

The year 1944 is suggested as the first year of the technological era of chromatography for various reasons: 1) The first chromatographic factory, namely "Valley Vitamins Inc." (6, 7) started commercial production of carotene and chlorophyll in this year; 2) a patent application (8), relating to industrial radial chromatographic processing and plant, was then filed. This year is also remarkable for two other reasons: Lindner (9) communicated then the first column chromatographic paper on the separation of radioactive substances, induced by Hahn, and Consden, Gordon and Martin (10) published their well known article on two-dimensional partition paper chromatography.

A specified survey of radial paper chromatography after 1944 seems to be unnecessary, as several reviews of modern paper chromatography (11, 12, 13) have recently been published. The history of radial paper chromatography, however, before 1944, has never been described, although short summaries (14, 15, 16, 17) have been given of some early relevant paper chromatographic publications.

Scientific paper chromatography has apparently made its first appearance before the rise of scientific column chromatography. The order may, however, have to be reversed with improved knowledge of the origin of the chromatographic method. It seems further, that radial scientific paper chromatography has been evolved prior to the vertical species, a statement which is in contradiction to the usual historical thesis.

A) Origin and early developments of radial scientific paper chromatography

The birth-year of radial scientific paper chromatography has to be fixed sometime in the first half of the 19th century. F. F. Runge (18c, 19) published two books in 1850 which are a landmark in the history of paper

chromatography. Runge (20), wrote, however, another paper already in 1834, in which some chromatographic occurrences were described. As Runge is the originator of scientific paper chromatography, his work has to be reviewed in detail. He began his career as many outstanding chemists of this period, such like Scheele and Humphry Davis, as a pharmaceutical chemist. Runge concentrated on plant-chemistry, medicine and nature-philosophy during his academic education at the universities of Berlin, Goettingen and Jena. He became a doctor of medicine in Jena in 1819. (A copy of Runge's unpublished file was sent to the writer of the present paper by the Friedrich Schiller University of Jena.) Runge acquired then the Dr. phil. of the University of Berlin, and became a lecturer at this university. He travelled subsequently in France, Britain and in the Netherlands, and took then an interest in dyeing. The first volume of his „Farbenlehre" (18a) was published with the support of the Russian government. Runge accepted a professorship for chemistry and technology in the University of Breslau, but went after some years as technical manager of the "Oranienburger Chemischen Werke" to Oranienburg near Berlin, where all his future chromatographic work was done. It cannot be ascertained whether Runge was induced to his chromatographic work by the practice of factories visited abroad, or by empirical tests applied in German dyeing works. But, the first chromatographic phenomena reported by Runge are apparently not due to the scientific utilization of empirical routine tests, carried out in the dyeing industry, but they were accessory occurrences, encountered at the preparation of the first synthetic dyes. In the afore mentioned paper (20) of 1834 Runge described the preparation of artificial dyestuffs from coal tar. Chromatograms were observed on porcelaine plates coated with a reagent, on which a drop of the solution under investigation was allowed to fall. Runge (21) published a summary of his discovery in 1862, and mentioned coloured rings effected by this technique. He refered, inter alia, to a purple spot, circumclosed by a blue ring, obtained by spotting a drop of aqueous Kyanol (anilin) on chloride of gold. Selective spatial precipitation became Runge's favourite chromatographic method.

When Runge drafted volume I of the "Farbenchemie" (18a), published too in 1834, two methods were used empirically in the dyeing trade to ascertain the composition of dyes, and their effects on the materials to be tainted. These tests were the second approach to the development of scientific paper chromatography. In the first empirical test, small pieces of fabric were immersed into a dye-solution with their lower edge. The rise of the liquid in the strips, and formation of coloured bands were then observed. This strip-method was used by Schoenbein for the evolution of capillary analysis, but not favoured by Runge. The second test consisted in spotting on drops of the mixture, producing a concentric ring-system of colour shades. Runge used this second method and evolved it as a research procedure, and so established scientific radial paper chromatography.

Some different empirical radial chromatographic tests, however, were then also employed for routine testing of dyes. Schultz (22), for instance, communicates a test in which a dye-mixture is placed on a paper-sheet; some water was then dropped on the pigments, separating the mixture crudely. Another test consisted in putting the substance under examination on wet filter paper, resulting in the production of distinct colour-zones. Finally, a still more primitive test may be mentioned without the use of paper. A small amount of the material under investigation was put between two glass-plates, and water was allowed to move inwards from the outer boundary whereby some spatial fractionation was accomplished.

Runge was then not the only one to describe chromatographic phenomena on paper. Matteucci (23), for instance, said in the original Italian edition of his book of 1844, dedicated to professor G. Mueller of Berlin, "when a drop of chocolate or ink falls upon cloth or filtering paper, it produces a dark centre spot, surrounded by a zone of paler or colour liquid".

But, it was Runge's privilege to initiate scientific paper chromatography. His contribution hitherto escaped the literature on early paper chromatography. Even Runge's biographer Anft (24) did not realize the significance of Runge's discovery of paper chromatography. Rehberg (25) however, called Runge the father of capillary analysis, and Liesegang (26) realized that Runge had devised one of the two main branches of paper chromatography, namely radial paper chromatography. Schoenbein and Goppelsroeder devised its second branch, vertical paper chromatography. They are indebted to Runge, although their prefered chromatographic system widely differed from Runge's paper chromatographic systems. References to "Runge-Pictures" were found for years — at least as a rule — only in publications relating to periodical structures. Hedges and Myers (27) and Hedges (28) mentioned, e. g., that Runge is believed by some writers to be the first scientist to have demonstrated periodical structures on paper. Liesegang initially contributed Runge pictures to capillary forces, and claimed diffusion as the agent for the generation of periodical structures, agreeing later that one Runge picture — at least — was a genuine external structure as detected by Deiss (29) who made a thorough study of the Runge pictures, classifying them into well defined categories.

Before the discussion of Deiss' classification of Runge's chromatographic pictures, Runge's later publications relating to chromatography must be listed.

After the publications of 1834, the next step on the way to fully fledged paper chromatography consisted in some passages in the volumes II and III of the "Farbenchemie" (18b, c). Runge described here a method for the determination of the strength of a bleaching solution by application of a drop of the solution on dyed cotton fabrics, and by observing the effect. Runge stated that paper impregnated with starch and potassium-iodine allowed the identification of free chlorine. When the paper was spotted with bleaching solution, iodine was liberated, which combined with the starch, causing a blue spot. This spot-test on filter-paper was later used by Schoenbein. Volume III of the "Farbenchemie" comprises a special section on the separation of mixtures applied on paper, due to capillarity. The radial chromatographic procedure described was, however, primitive.

Deiss (29) analysed the pictures, contained in the "Bildungstrieb der Stoffe", Runge's (30) best known publication, of 1855, in volume III of the "Farbenchemie" and in the "Musterbildern" (19), both published in 1850. Some of these pictures are genuine paper chromatograms, but Deiss does not make use of the term chromatography. By repeating Runge's experiments, Deiss discovered that not all Runge's paper chromatograms can be ascribed to differential precipitation, as stated by Runge himself. A previous publication (31) on Runge's chromatographic work has, therefore, to be modified in this point. According to Deiss, two classes of chromatographic Runge pictures can be distinghuished, namely those produced by displacement, and those by precipitation. Displacement was carried out by subsequent application of pure water (development), or by a solution not yielding a precipitate with the medium with which the paper is impregnated. With other words, displacement and elution played a considerable part in the production of chromatographic Runge pictures.

When a substance A, and then a suitable substance B, are applied to the same spot of the paper, a fairly well defined chromatogram may be produced. It is difficult to say whether precipitation, displacement, or any other agency were responsible for the last fractionation-effect at a particular Runge picture without repeating the separation under identical conditions. Deiss submits that many Runge pictures are due to displacement with pure solvent (development), but no description of this technique has hitherto been found in Runge's publications by the present author. Runge excelled, however, in precipitation chromatography. The shape of chromatograms of this type rather depends on whether a small-sized precipitate is formed, easily translocated in the paper, or whether particles are formed which block the passage of the liquid.

Pairs of substances used for producing pictures were, for instance:—

(1) Ferrous sulphate (III)—potassium-ferro-cyanide;
(2) Sulphate of copper (III)—potassium-ferro-cyanide;
(3) Ferrous (III) sulphate—sulphate of copper—potassium-ferro-cyanide;
(4) Sulphate of manganese (II)—potassium chromate;
(5) Sulphate of manganese (II)—potassium bichromate;
(6) Ferrous sulphate (III)—sulphate of manganese—potassium ferro (II) cyanide.

Runge was mainly interested in inorganic pictures. It can be said, therefore, cum grano salis, that inorganic paper chromatography was used in research before organic chromatography.

Runge's chromatographic equipment was simple, consisting of an open drum (capillisator), the upper edge of which was connected by a net-work of threads as support for the blotting paper. Impregnation-medium (substance A) and picture-producing substance (B) were applied to the paper with a wooden spoon. Many Runge pictures were not made by Runge himself, but by school-children in Oranienburg who helped him at the routine-production of "professor's blotches" as they called them. The substance B was only spotted on after drying of the impregnated paper. Colour-formation was due to interaction of the two substances, and took place in statu nascendi of the pigments. Movement on the paper came essentially to an end with the evaporation of the volatile portion.

Runge has not given much thought to "primary separation-effects", occurring in the paper by disassociation of substance A, before application of substance B. He did neither refer to the water-rings, circumclosing the coloured zones, which are often still visible. Runge was also not interested in the determination of R_F rates, on which Goppelsroeder built up capillary analysis. Runge's outlook was different from that of Schoenbein and Goppelsroeder. But, he was proud of the versatility of his picture technique, and, in his last major book, he (32) called a particular pattern his "chemical crest". Production of chromatograms with undistorted boundaries was not important for Runge's purposes. The shape of the zones of his chromatograms is—as a rule—rather irregular, and only the front-boundaries are occasionally not distorted. Runge used the colour-effects achieved to demonstrate the individuality of substances, and to ensure a lasting record. He proposed also the exploitation of his invention for practical purposes, for instance, as a means to prevent forgery of paper money. Runge imagined to have discovered a new elementary force, "Den Bildungstrieb der Stoffe", different from electricity, magnetism, etc. It was on this principle, that he meditated.

Some essential papers have now to be listed, which were written in the period between Runge's death (1867) and the beginning of J. Gruess' chromatographic work.

Schoenbein carried out radial chromatographic experiments in 1867, and called radial paper chromatography the simpler method. He (33) permitted, for instance, a drop of colourless cyanin solution to fall on filter paper, and so obtained a chromatographic system consisting of three concentric ring zones, of which the middle zone was yellowish. He resolved also radially an aqueous alcohol solution, and achieved a partial separation of dyes and acid. Schoenbein should not be kept responsible for Goppelsroeder monomania for ascending flow.

Bailey (34) published a paper on radial inorganic paper chromatography in 1878. He observed that there took place a fractionation into an annular zone, circumclosing a solute-concentration, when drops of certain aqueous inorganic solutions were spotted onto untreated filter paper. Bailey stated that the separation-factor increased with greater dilution, and that was a new idea. He realized further that the nature of the dissolved inorganic substances as well as the looseness of the texture of the paper, the p_H, and the temperature influenced the mobility of the solutes, and the adsorption-capacity, whilst the presence of different heavy metals in the solution did not impede the migration-power of individual metals. Bailey was especially concerned with the analytical identification of cadmium present in solution with other heavy metals. He came to the conclusion that cadmium moves out from a very diluted metal-mixture, expanding on paper. Copper formed a black annular zone, surrounded by a yellow ring when exposed to H_2S. A reversion of the zones might, however, happen when the process-arrangements were changed.

Trey (35) carried out paper capillary experiments on suggestion of Wilhelm Ostwald as early as 1885. He attempted to exploit adsorption phenomena encountered in paper strips for analytical purposes. Trey strived to standardize the quantity of the mixture to be applied to the paper, and he devised a special apparatus for capillarisation. His device consisted substantially of an U-shaped glass tube. The solution was poured into the left limb of the tube, and ascended in the right limb, which was shaped as a capillary. A holder made possible approximation of a paper-sheet to the mouth-piece of the capillary from which only a small amount of liquid could issue. When liquid expanding on the paper reached a predetermined boundary, the sheet was taken from the holder. Trey chromatographed a cadmium solution, made alkaline with excess ammonia, and obtained a radial chromatogram, the inner zone of which contained mixed cadmium-copper sulphides, the middle zone yellowish CdS, and the most distant zone water after exposure to the indicator. Trey's paper chromatographic arrangement has some relationship to Rutter's (36,37) recent paper chromatographic system. Rutter provided a similar combination of ascending flow and radial chromatography. He claimed as resultant advantages, inter alia, speed and simplicity of processing, the usual attributes of radial paper chromatography, and reproducibility of the chromatogram.

Reed (38) observed that minute quantities of a dilute aqueous salt-solution produced a spot on paper, enclosed by a water-ring, the width of which increased with increase of the dilution to a limiting value when it stayed constant. Reed studied, inter alia, certain acid solutions, and mixtures containing several salts, which travelled at first together, and formed then concentric zones. But, exclusive fixation of a particular salt was only detected in the most distant concentration-zone, next to the water-ring.

Marauby (39) chromatographed wines, using paper, impregnated with a reagent, onto which a drop of the wine was applied. A radial chromatogram was achieved, in which artificial dyes were retained in an inner annular

zone, circumclosed by a zone containing the natural wine pigments.

Wilhelm Ostwald (40) stressed the importance of differential adsorption as separation-agent in paper capillary analysis. He demonstrated differences in adsorption by the following test: A drop of baryta-water and hydrochloric acid is applied to a piece of thick filter paper, where it spreads. If the moistened area is then touched with phenol-phthalein, methyl orange or litmus, it is seen that the baryta is retained in the inner third of the wet portion, while the hydrochloric acid travels almost as far as the water. By making use of other solutions, this experiment can be varied to a considerable degree.

When the trend of radial chromatography is summed up from 1834 until the end of the century, the following points come especially to the mind:—

a) Radial paper chromatography became an established scientific method;
b) The preponderance of inorganic paper chromatography was preserved;
c) The use of the method was acknowledged for qualitative analytical purposes;
d) The significance was better understood of the process variables, involved in a chromatographic system.

A new essential step in radial paper chromatographic research was achieved by Johannes Gruess in the late ninetees of the last century.

B) J. Gruess's chromatographic work

Four periods of Gruess's chromatographic research may be distinguished to facilitate the survey of this complex work:

1. A preliminary period from 1892 to 1897

Gruess made extensive use of spot-tests on plain and impregnated paper for the identification of enzymes in this period. Spatial separation phenomena were observed incidentally. Ten articles written then by Gruess are listed in the "Catalogue of Scientific Papers", compiled by the Royal Society (41), but two papers (42, 43) not refered to in the list, are more relevant, as they related to capillary analysis.

2. Use of flow, ascending in paper strips, and of radial flow in gelatine layers (1898 to 1900)

Gruess (44) made then an attempt to separate an enzyme-mixture by the use of Goppelsroeder's procedure. This experiment was communicated in the "Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft", in which journal Tswett (45) published a paper on column chromatography, often described as the birth-certificate of chromatography. Gruess strived to isolate diastase, and allowed a glycerine solution containing enzymes to rise in a paper strip, housed in an air tight cylinder for four days. A narrow slip was then detached lengthwise from the charged strip, and treated with Guajak and H_2S_2, so obtaining blue colouring of the paper portion through which the mixture had ascended. The uppermost portion of the strip reached by the solution was cut off, and put into starch-paste. Sugar formation was confirmed by examination with Fehling's reagent.

Whilst Gruess acknowledged his indebtness to Goppelsroeder for capillary analysis, it is uncertain, whether the second experiment, based on diffusion in a gelatine layer, was induced by Beyenninck (46).

Beyenninck had described simple diffusion experiments in gelatine, in which radial flow was employed, in 1889. He separated drops of mixtures, spotted on gelatine, as, for instance, a solution containing H_2SO_4 and HCl (1:1). A wide ring of HCl was obtained, surrounding H_2SO_4. Beyenninck resolved also a ferric chloride solution into a yellow-brownish iron zone, and an outer aqueous zone.

Gruess put some commercial diastase, wetted with water, on a thin layer of gelatine, in which starch was dissolved, and stirred the sample in chloroform-vapour for 60 hours. He halved then the diastase disc, cutting through its centre. Processing with Guajak and hydrogen peroxide resulted in blue colouring of the sample, and more specifically of the diffusion zones.

3. First applications of radial paper chromatography (1901-1906)

Gruess combined radial flow, as employed by Runge in paper with identification-methods for organic substances, and described them in an article, published in the "Wochenschrift für Brauerei" (47) in 1901. He placed a small amount of yeast on paper impregnated with tetramethylparaphenyldiaminchloride or "tetrasoda", obtaining a purple-blue ring. Gruess' experiment is recapitulated by Lindner (48) in his book on microscopical process control in the fermentation industries.

4. Fully developed radial paper chromatographic systems (1907 up to Gruess' death)

Gruess evolved a range of radial paper chromatographic methods between 1901 and 1907, and called the fully fledged technique the "chromogram" method. Particulars of this method were, however, apparently only disclosed in his studies on enzyme effects (section on "analysis of enzyme mixtures by capillary attraction" in 1907 (49)). This first publication on the "chromogram" method was followed by a series of papers (50, 51, 52, 53) 1908 and 1909. Refinements of the method were then described in a monograph (54) on the use of the chromogram method in biochemistry, translated into English in 1912. A summary of the chromogram method was contributed by Gruess (55) to Abderhalden's "Manual of Biological Processing", about a decade later. This review of his capillarisation technique in microchemical research, and especially in the examination of enzymes, seems to have been the last major publication by Gruess on the chromogram technique.

It is impossible to follow up systematically, year for year, the development of the radial paper chromatographic methods, devised by Gruess. Only a summary can be given of these methods as finally presented by him.

Gruess was not much interested in the theoretical interpretation of the spatial phenomena of which he made use. He was, however, a versatile experimenter, concerned with the solution of particular analytical problems. He agreed with Tswett (45) that spatial separations, achieved by capillary analysis, were—as a rule—not due to adsorption. He did, therefore, not call the chromogram method an adsorption process. Often, Gruess attributed spatial fractionations to diffusion. It must, however, be pointed out that it is not certain, whether Gruess assumed differential diffusion to be a distribution of solutes between a moving liquid and a stationary "solidified" phase, or between a moving liquid phase and a liquid phase kept in position by the paper-fibres. He may also have adhered to the diffusion "sieve" hypothesis.

Euler (56) was apparently the first biochemist to appreciate the contribution, made by Gruess to paper chromatography, commenting on Gruess's chromatographic technique in 1910. Whilst Wilhelm Ostwald (57) did not say definitely what he exactly meant adsorption to be, when he described adsorption as the agency responsible for paper chromatograms in 1891,

Euler believed that the term adsorption covered mechanical and physical phenomena as well as chemisorption, accepting the definition of adsorption submitted by Michaelis (58), which was also favoured by Tswett (45).

Gruess's paper chromatographic systems are often related to Runge's arrangements. But, Gruess did never refer to Runge whilst he repeatedly mentioned Goppelsroeder, although his own methods had not much in common with Goppelsroeder's capillary analysis. It is essential for Gruess' chromatographic technique that he made use of paper charged with reagents, as Runge used to do. Both scientists were in favour of radial flow. Whilst, however, Runge concentrated on inorganic chromatography, Gruess was more interested in organic chemistry, as faras chromatography was concerned. The general advance in chemistry is illustrated by a comparison of Runge's and Gruess' paper chromatographic work. Gruess gave paper chromatography as well as spot-test technique a solid scientific basis.

But, Gruess' outlook was pragmatic in the last ressort. He excelled in devising means for the solution of particular analytical problems, evolving many variations of the chromogram method. The roots of a range of modern paper chromatographic methods can be found in Gruess' research. Only relatively few paper chromatographic procedures, for instance, two-dimensional paper chromatography, and autoradiochromatography escaped his attention. Even in Gruess' life-time, however, the chromogram method was not used much, exactly what happened in Tswett's case. This fact was noted by R. Kuhn (59) in 1925. But, a historical connection may consist between Gruess's paper chromatographic research and the column techniques of the Heidelberg school of chromatography, usually only called a rediscovery of Tswett's chromatographic methods, and not associated with previous chromatographic research by Runge, Ostwald, Goppelsroeder, Gruess, et alii.

Gruess' contribution to enzyme chemistry will be more explicitely dealt with elsewhere (60). The present discussion is restricted to Gruess' contribution to chromatographic methodology.

Gruess made use of capillary analysis to overcome analytical difficulties encountered at the examination of the fluid portion of cells, and proceeded later to the application of paper chromatography to inorganic chemistry. When Gruess' chromatographic systems are studied in detail, some arrangements are conspicuous:

a) Development of a chromatogram by subsequent treatment with the pure solvent or other media. Gruess was the first chromatographer who gave a special name to the method in which pure solvent is allowed to succeed the mixture through the substrate in the same flow direction. He called this operation-step "internal washing out". Particulars of different development techniques, elaborated by Gruess, will be found below.

b) Gruess devised many methodological tricks to fix one or some few constituents of the solution to be resolved, near the spot of entrance on the paper. He achieved thereby that improved concentration took place, increasing the sensibility and sensitivity of tests. This aim was often realized by impregnation of the paper with a substance which precipitated components of the solution, by change in p_H, and so forth.

c) Gruess did not only impregnate the paper-substrate with precipitants, indicators, etc., but he charged it occasionally also with an adsorbent or a biological medium.

d) Gruess often provided process-conditions, required in a genuine partition chromatographic set-up, without bothering much about the theoretical aspects of the arrangement.

e) Gruess did take precautions to prevent oxidation, polymerization, growth of fungi, etc. during processing.

f) Gruess rechromatographed aggregates concentrated in a particular zone frequently to accomplish fractionation.

g) A specific feature of the chromogram method consisted in the mechanical division of the paper with the chromatogram into a number of sectors which where then treated by different reagents. The sectors were reassembled after this pretreatment to the original chromatogram, exhibiting now different colours in the respective sectors. This particular pattern was called the chromogram.

h) Gruess made some progress in quantitative analysis by improving capillary separations. Estimates were made by colorimetric determinations or other traditional laboratory methods, but not by mathematical measurement.

Gruess formulated some useful practical rules of chromatographic processing. He suggested, e. g., to add a known substance to a material supposed to be identical with this substance, to ascertain whether the chromatogram yields only one or more zones. He chromatographed also substances extracted from different materials, believed to be identical, for the same investigation.

Gruess' chromatographic device looked like Runge's capillisator. He put a paper sheet on a brass ring (about 4 cm high, and 20 to 25 cm wide), and pushed a second ring, only a little wider, over the first one with the paper, keeping it in position. The capillisator was placed into a basin filled with disinfectant such as toluol or chloroform. The combination was then domiciled in a tubulated glass-jar with water, the funnel of which allowed introduction of hydrogen for prevention of oxidation, etc., and safe treatment of oxidase and such like substances.

Gruess's main interest in the employment of paper chromatography consisted in its application to enzyme chemistry. Chromatographic fractionation of a mixture of oxydase, diastase, and antioxydase is an example of these separations.

By chromatographing the fluid portion of plant-cells collected at different times of the growth of the plant, Gruess added new knowledge to plant physiology. He examined pathological cells chromatographically and studied the migration of substances in tissues, both problems of great actuality. Gruess investigated plant pigments like Tswett, and found, for instance, that plant pigments, present in the cells of a single leaf-epidermis of petunia variabilis, sufficed for chromatographic analysis. He displaced a yellow plant pigment, co-adsorbed with the bulk of a blue-violet pigment near the influx-spot, by dropping some water on the centre of application. When the separation was not completed by this internal washing out with water, Gruess allowed a drop of diluted caustic soda solution to follow in the same flow-direction. By repeated washing out, the residue of this yellow pigment was pushed outwards whilst the blue-violet pigment was concentrated in an inner annular zone.

Gruess used development before Liesegang, which later writer is believed to have introduced development from a narrow zone in paper chromatography, e. g., by Strain (61). Tswett (62) has never claimed to be the originator of development, nor called development a

new method. He did not even mention development as a characteristic of his chromatographic adsorption analysis when he summed up its principles in 1907. Tswett made, however, use of development, for instance, in his experiments of 1906. The technique of development was known in chemistry years before Gruess or Tswett.

Gruess had good reason to be interested in development, as an enzyme and its substrate often cling together tenaciously, a phenomenon he attributed to adsorption forces. He strived to overcome this resistance to separation by different development techniques.

It has already been put on record that Gruess used occasionally genuine adsorption chromatography. He impregnated paper with an adsorbent, e. g., acid alumina, lime-water, or ammonium carbonate, anticipating recent developments. Separations on paper, charged with adsorbent, were the only ones which Gruess called adsorption-fractionations. He believed other types of chromatograms have to be ascribed to capillary forces or to diffusion without further explanation. Reference may be made to some inorganic separations, to illustrate Gruess' adsorption chromatography. Gruess employed, for instance, ammonium carbonate paper for separating iron and copper salts in mixture, removing the copper by internal washing out with ammonia solution, using acetic acid as colour reagent. Gruess devised also chromatographic processes for separating iron, nickel, and cobalt, further for fractionating chlorine, bromine, and iodine. These fractionations were carried out on starch paper. Diluted ammonia was the color indicator. Considering these inorganic paper chromatographic tests, Gruess can be called one of the fathers of inorganic paper adsorption chromatography.

Amongst other examples as the separation of enzymes and plant pigments in the organic orbit, the chromatographic isolation of tannic acid or acetyl dioxime may be singled out.

Dyestuffs played an important role in the development of paper chromatography. Chromatographing of dyes was, e. g., the starting point of capillary analysis, and Runge may have been induced to take up chromatography by spatial phenomena, encountered by the preparation of synthetic dyes. Gruess studied the chromatographic resolution of dye-mixtures too. He added glycerine to a commercial "Triacid" solution, and spottet it on paper within a water-ring, previously provided on the paper. During capillarisation, the capillarisator was put into a steam-saturated space. Gruess was satisfied that the fractionation taking place, was not only due to capillarity, but also to diffusion. This arrangement would be called-probably now—a days—a partition chromatographic system.

Three terms should be distinguished in Gruess' terminology:

a) Internal washing out,

b) Second capillarisation, and

c) Double capillarisation.

Only a few remarks have still to be made on Gruess' different development methods.

Circumposition of a water-ring has already been refered to. This arrangement entails a similar effect as development when the solution, expanding from the centre, and the water meet.

A second capillarisation may be called also a type of development. A concentration zone, e. g., one present in the outmost annular section, is cut from the paper formed in a small cone, and placed on fresh paper. A second chromatogram can be accomplished by dropping, for instance, some water on the top of such a cone.

A second chromatogram could also be achieved by pressing the sheet with the first chromatogram against a fresh well wetted sheet.

Furthermore, Gruess rechromatographed eluates recovered from particular concentration areas, attaining so an enhanced separation.

Finally, Gruess dropped substances on different spots of the paper, either successively, when the first applied substance had become stationary after drying, or simultaneously, and allowed the pair to meet in the paper. Similar effects were so obtained as in some Runge pictures.

Summing up Gruess' chromatographic work: A wealth of chromatographic systems has been evolved by Gruess. His contribution to qualitative analytical chromatography is outstanding, but he had not the same success in quantitative analysis. Enzyme-chemistry was then especially concerned with identifications, and—as a rule—not sufficiently advanced to concentrate on quantitative work. A new approach to quantitative determination was made by the mathematical school of radial paper chromatography which will be discussed in the next section.

C) The mathematical school of radial paper chromatography

Comparative determination of specific heights and times of the rise of substances is the essential feature of Goppelsroeder's capillary analysis. Cameron and Bell (63,64) evolved velocity-measurements equations for vertical paper chromatography in 1905, that means three years before Wolfgang Ostwald's article on the same subject. Experimental work in conjunction with mathematical reasoning was originally carried out mainly with acid-solutions. The formulas established by different writers changed with alterations in the conception of the force, thought to be responsible for the fixation of constituents liberated from the moving mixture. They tended to become more and more complex with the better understanding of the variables, involved in the formation of paper chromatograms. Most writers assumed adsorption to be the sole separation force. But, as, for instance, Schilow and Lepin (66), of the Moscow Technical High School, stated in 1919: Adsorption phenomena are too complex and varified to allow representation in a single formula with a few constants. It is possible to treat a special application mathematically. Such a mathematical treatment is justified. The elaborated formulas, however, including the well known adsorption-formula, are only correct within limits. They cannot be considered to be a general representation of all phenomena, as they present the facts too schematically and ideally.

The problem to verify elaborate formulas by experimental evidence, is also the problem of general modern chromatographic theory, which has become highly mathematical, as, e. g., shown by two very recent publications (67, 68). Schoenbein (69, 70), often called the initiator of paper chromatography, explained the fixation of the acid portion of a solution on paper by "cohesion" of the acid molecules, whilst Goppelsroeder accepted Wilhelm Ostwald's (57) adsorption thesis as the reason of separation after having oscillated between capillary forces and diffusion for a period.

The Swedish scientist Holmgren (71, 72) established mathematical quantitative analysis in radial paper chromatography in 1909, preceding analogeous efforts in vertical paper chromatography. Holmgren investigated the relationship between concentration and flow-behaviour of mixtures. He experimented with dilute aqueous mixtures such as H_2NO_3, HSO_4, but mainly with HCl. The acids behaved, at least in principle,

in the same way, but differed in the migration-distances attained. Holmgren used the drop-method on paper. He obtained with simple acid-solutions two annular zones, the radius of the more central of which (r) contained the acid, the other of radius R the water. The spread of the acid was controlled by reagents, say, by Congo-red in alcohol. Holmgren determined the quantitative relation between the ring-zones, and the acid-concentration. He proposed a formula by which the concentration of the acid could be calculated. Holmgren thought that this relation was constant between the two zones for each concentration. The quotient of two different concentrations was claimed to be equal to the quotient of the relations. Consequently, as $(\pi R^2 - \pi r^2)$ is the surface of the water-ring, the following relationship was supposed to exist:—

$$\frac{C}{C_1} = \frac{\frac{r^2}{R^2 - r^2}}{\frac{r_1^2}{R_1^2 - r_1^2}} \qquad [1]$$

If by P that concentration is signified for which

$$\frac{r_1^2}{R_1^2 - r_1^2} = 1$$

from equation 2 results:—

$$C = P \cdot \frac{r^2}{R^2 - r^2} \qquad [2]$$

$$P = C \cdot \frac{R^2 - r^2}{r^2}$$

If the concentration C and the radii of the circles are known, P is derived from equation [2]. Holmgren pointed out that the quality of the paper is essential, and called P the "paper constant", supposed to be constant for the same paper, and to be independent from concentration. With other words, Holmgren determined the relation between the radii and the percentage of the acid-solution by the equation

$$P = \frac{r^2 \cdot K}{R^2 - r^2}$$

where P is the percentage of the acid, and r and R are the radii of the inner and outer rings, and K the constant.

Holmgren submitted that these equations could be adapted to bands in paper strips, the capillary heights in which had only to be measured, if instead of the heights-measurements, their squares were taken. He did, however, not give much thought to the agencies involved in spatial separations of this type.

Krulla (73) attributed the "Holmgren" phenomenon to the nature of the adsorption-isotherms. An acid is adsorbed in bigger quantity proportional to increase in concentration. Therefore, Krulla believed that an acid, the nearer it comes to the final outer boundary of the acid-ring, the more of it is fixed to the successive surface-units of the substrate.

H. Schmidt (74, 75) contributed a theoretical foundation of quantitative radial chromatography which was more correct—at least in some respects—than Holmgren's formulations, in 1913. According to Schmidt, Holmgren's assumption that the increment of concentration is a constant, dependent only upon the quality of the paper, is theoretically erroneus, but satisfactory for some practical purposes. Schmidt stated that results accomplished by Holmgren's method agreed with those, obtained by titration, closely. He examined, for instance, the quantity of free hydrochloric acid in gastric juice comparatively. Schmidt prefered—like Holmgren—hydrochloric acid in his experimental work, but always used diluted solutions between 0.05% and 2% concentration. He endeavoured to standardize the process-variables. Schmidt's adjustment of Holmgren's equations was induced by a new conception of the adsorption-phenomena, encountered in paper chromatography.

Bayliss (76) has already stressed in 1906 that surface-energy acts either as mechanical, chemical or electrical energy, and he extended so, as Michaelis did, the meaning of the term adsorption. He stated that paper wetted with water has a negative electrical charge, attracting, therefore, positive particles and rejecting negative ones. Schmidt worked at the Lister Institute in London, and adapted Bayliss ideas to his particular purposes. He studied the migration-rates of substances in plain as well as in impregnated paper, and found that an essential difference herein existed for adsorptive fixation of an acid, extracted from an aqueous solution passing through unstained and stained paper. Schmidt observed that the extent of the water-zone on plain paper exceeded by 2.5 mm that obtained on paper, impregnated with Congo-red in alcohol, under otherwise identical process-conditions. This difference remained constant with changes in the concentration of the acid in the solution, and agreed with the thesis that R was independent on the concentration. The extent of radius r of the acid zone was also less in stained paper, but the difference increased with dilution of the acid. This difference in behaviour was claimed to be due to reaction between acid and indicator. Schmidt concluded from his observations that adsorption was the reason of increase in concentration, and that increment of concentration varied with its initial proportion. The final concentration was described as a parabolic function of r.

Schmidt's further mathematical conclusions were:

a) The radius r of the coloured circle is connected with the concentration by an exponential equation of the form

$$r = \beta \cdot C^n$$

b) The radius R of the water-zone is independent on the concentration, and it can be determined by the equation

$$R = \sqrt{\frac{a}{k}}$$

a being the volume of the acid-drop in question, and k being a constant depending on the quality of the (stained) paper.

Schmidt's theory can be expressed as follows:

$$z = C \cdot \frac{R^2 - \gamma^2}{\gamma^2}$$

z means the increase of concentration in the inner ring. The acid radicals are adsorbed on the surface of the fibres of the paper, nearer to the spot of entrance, whilst water is expanding farther. The acid-deposit was supposed to consist of a monomolecular layer. This statement, made by Schmidt, precedes Haber's (77) Hurter Memorial lecture of 1913, Horovitz's and Paneth's (78) paper on adsorption of radioactive elements in 1914, and Langmuir's (79) preliminary report of 1915. If Faraday's (80) remarks in volume II of the "Experimental Researches in Electricity" of 1844 are neglected, paper chromatography has contributed an essential incitant to further developments in the adsorption-theory.

When Mokrushin (81) (Ural University of Swerdlowsk) discussed the constants, used by Holmgren and

Schmidt, in 1925, he was already in the position to refer — inter alia — to Langmuir's (82) systematic paper of 1918, in which adsorption was proclaimed to effect a mono-molecular layer on the surface of the particles of the solid, to Paneth's (83) new adsorption studies, and to Schilow's and Lepin's (66) experimental work. Mokrushin experimented with HCl, HNO_3, H_2SO_4, $H_2C_2O_4$, and $H_6C_4O_6$, in low concentrations. His procedure was about identical with that used by Schmidt, but his process-arrangements were still more standardized. The acid-drop, e. g., had a volumen of 0.1242 ccm; the filter paper was impregnated with a methyl-orange solution of 0.02%, and so forth. Two concentration rings, or more correctly stated, two eclipses, were obtained, the internal one red, and the external one yellowish. The radii of the zones were measured carefully. Calculation of the quantity of adsorbed acid on one cm^2 of the filter paper was determined by the following equation:

$$a = c \frac{v}{\pi D^2} \cdot \frac{d^2}{D^2 - d^2}$$

a is here the quantity of moles of the adsorbed acid, v is the volume of the usual pipette, and D and d are the radii of the rings (average values). Experimental results and deductions from the equations were compared, and seemed to be in fair agreement. Mokrushin measured a quantity of adsorbed acid-moles on 1 cm^2 of the filter-paper, assuming equal charge on each unit of the acid-surface-area. He agreed with Schilow and Lepin that the quantity of concentrate thus adsorbed is independent from the degree of dissociation under standardized experimental conditions. Other writers disagreed with him, and stated, e. g., that strong solutions did not at all resolve into a water and an acid-ring.

Prosad and Ghosh (84, 85, 86) may be singled out from various scientists, interested in radial paper chromatography, as they contributed an especially thorough experimental comparative study about a decade later. They carried out experiments, investigating the flow-behaviour of water, of many organic acids, and of some electrolytes, in paper, and reexamined the laws governing the spreading of a single drop in filter paper. Capillarisation took place in a closed apparatus, saturated with the vapour of the respective liquids to avoid disturbances by evaporization. The velocity of expansion of organic liquids decreases according to two exponential laws. When the functional range of the first law ends, the second law begins to operate. A different set of constants applies on either side of a critical point, at which the liquid surface disappears, and spreading proceeds by capillarity. The velocity of spreading is represented for either side by:

$$V_d = V_o \cdot e^{-\lambda d}, \qquad [1]$$

in which d is the distance-spread, and λ and Vo are constants. λ is expressed in terms of the viscosity, surface-tension, and d of the liquid.

$$V_d = V_v \cdot e^{-\lambda d} \qquad [2]$$

by dimensional analysis of λ and λ_2 more refined equations are derived.

Prosad's and Ghosh's methods allowed also calculation of the void-space-content of the paper. Numerical values of the critical spreading-velocity, critical displacement, and constants were tabulated for the investigated organic liquids. A systematic relation was found to exist between these constants and molecular size in several homologeous series. The obtained experimental results were claimed to verify the laws stated above.

At the examination of laws controlling the spread of electrolytes in filter paper, a drop of diluted acid was dropped on the paper, impregnated with methyl orange. The usual coloured ring was obtained, circumclosed by water. Prosad and Ghosh evaluated the relative increase of concentration of acid in the adsorption area z, and the acid-concentration per cm^2 of paper a — as Mokrashin did—from the radii of the concentration-circles, the original concentration of the acid-solution, and the volume of the drop. "a" is, for instance, for H_2SO_4 over the range 0.06 to 0.006 M, but reaches a maximum at 0.3 and 0.02 M for HCl and H_3PO_4. Crystallisation of hydrates and swelling interfered with ideal behaviour.

In practice, none of the mathematical theories presented above, lead to a generally accepted method of quantitative radial paper chromatography, employable in practice. Mathematical formulation was, however, submitted also more recently, at least for the relative quantitative determination of "adsorbates", fixed in different rings of radial chromatograms. A British patent application made by Hopf and Weil (87), related, e. g., to qualitative and quantitative determinations of spatially distributed adsorbates. Particulars of this application have not yet been disclosed. Hopf (88) described some additional work, carried out in continuation of experimental research, connected with this patent, some years later. In either case, the test paper was impregnated with an adsorbent — as done by Gruess et alii—, and in addition charged with a reagent, say, oxine or violuric acid. Hopf suggested that there is, for instance, primarily an adsorption of cations on alumina—or starch—paper, and that the reagent acts only as a developer for making the chromatogram visible. He found for vanadium and molybdenum comparable relative values, and submitted the following formula:

$$\text{Zone radius} = f(\log c \text{ plus } A),$$

where c ist the concentration, and A the paper constant. Flood's (88-95) formula, evolved for paper strip chromatography, was claimed by Hopf, to hold good analogously for simple radial applications. Flood impregnated, however, the test paper only with the adsorption-medium, and used a reagent only after production of the chromatogram.

Feigl (96) discussed Hopf's paper, but he did not think it probable that the reagent embedded in the adsorption-paper acted only as an indicator of "adsorbates", spatially fixed in different zones of the paper. He pointed out that it is always necessary to take into account a predominant direct reaction between the reagent and substances precipitated from the moving solution, as it recently occurs in spot-tests. Feigl believed that concentration-gradients, as observed by Hopf, might be due to fractional precipitation, eventually also to buffering effects which have to be ascribed to basic aluminium. Furthermore, an activity of the aluminium oxyde might by involved in the case of oxine. "Such zone-formations resulting from fractional precipitations have nothing to do with the purely adsorptive zone formation of chromatography." When Feigl's too narrow definition of chromatography is discarded, his objections seem to be essentially justified.

D) Cross-currents in radial paper chromatography

When major events relating to radial paper chromatography are listed up to 1944, three other developments are especially worth while to be mentioned. They are:—

a) Elaboration of a system of partition chromatography,

b) evolution of electro-chemical theories, and

c) development of more efficient spot-test techniques.

a) Elaboration of a system of partition chromatography

Stepping-stones to the design of a system of partition chromatography were:

1) A better understanding of the laws directing partition between solvents,

2) A partition-hypothesis of dyeing, and

3) A new theory of "solid" solvents, and of diffusion in gels.

1) Nernst submitted a new diffusion hypothesis in 1888, based on Svante Arrhenius' law of dissociation, Van't Hoff's osmotic pressure theory, and on his own experimental work. He (97) reformulated subsequently Berthelot's (98) laws of partition between two solvents. Whilst Nernst's research had only indirectly a bearing on adsorption, it was claimed by some writers that the redistribution of solutes tallied with partition-laws, when it took place between a pair of phases, one of which consisted of a solidified gel, containing a portion of gelatine or agar, etc., and a liquid phase, moving through the gel.

2) Witt (99) suggested a partition theory of dyeing, describing dyeing as a partition between the dye-solution and a solid phase, namely the fibre. He placed, therefore, the dyeing process into parallel with extraction from an aqueous solution by ether or solvents, insoluble in water. According to Witt, all colouring matter is soluble in fibroine, keratine, or cellulose, the main materials of which the typical fibres of silk, wool, and cotton are constructed. They structure of those fibres made it possible to the dye-solution to circulate through their interstices. During this movement, solutes are withdrawn from the solution, and transfered to the fibre, if they are more soluble in the substance of the fibre than in the solvent of the moving phase. The transfer depends on the solvent in which the dyes are dissolved. Witt's reference to the dissolving power of cellulose has a bearing on paper chromatography.

Walker and Appleyard (100) studied Witt's hypothesis. They investigated the reactions of silk in aqueous and alcoholic solutions of dyes. They found no evidence for Witt's claim, but, they observed equilibrium in the case of fixation of picric acid by silk. Walker and Appleyard realized the interfunctional relationship between adsorbents and solvents, and they evolved a series of solvents—including organic solvents—of decreasing solution-capacities, from which solutes were adsorbed, somehow in reversed manner, by suitable adsorbents.

Freundlich (101) was influenced by Walker and Appleyard's research, and also Tswett (45) was apparently acquainted with their adsorptions from organic solvents.

Freundlich and Losov (102) carried out comparative experiments, using carbon, fibres, and paper as adsorbents. They strove to discover to which degree adsorption was involved in dyeing. The validity of the formula accepted then for adsorption had been proposed for dyeing years ago ($\frac{X}{m} = a \cdot c^{-1/p}$, x is the adsorbed quantity of solute, m the amount of the adsorbent, c the concentration of the solutes, and a and p constants). But, Freundlich and Losov now proved that the dyeing process was definitely based on adsorption by demonstrating that identical occurrences took place in the adsorption of dyes on carbon, and in the fixation on fibres or paper strips. They did away with Witt's partition theory, which had, however, meanwhile induced some experimental work in different fields, a research that became significant to chromatography in future.

Incidentally, Freundlich's and Losov's research was less original than it looks prima facie. Walter Crum (103) had carried out comparative tests with carbon and cotton already in 1844. He was satisfied that surface-effects were responsible for the fixation of dyestuffs on these substrates, and that the behaviour of the dissolved dyes was identical in either case. Crum repudiated Bergmann's chemical theory of dyeing of 1776, and re-established a modified mechanical theory of dyeing, at least in principle, which Bergmann had pushed into the background. Freundlich and Losov did the same with Knecht's chemical dyeing theory, apart from their rejection of Witt's partition theory.

More fruitful was another approach to the establishment of partition chromatography.

3) Voigtländer (104) investigated substances dissolved in alcohol, chloroform, oil etc., but mainly in water. He allowed these substances to diffuse upwards through an agar-column, whilst Beveninck (41) described radial chromatograms, accomplished by diffusion along a gelatine layer.

Küster (105) tried to get experimental prove of Van't Hoff's law on distribution between a solid and a liquid phase, and of the validity of Henry's law on partition, between such a pair of phases, supposed to be immiscible, or at least not much miscible. He employed, however, not gelatine or agar, but caoutchouc as the solid phase, and water as the liquid phase. Ether was the substance to be distributed between the phases, and its distribution was controlled by the congelation-points of the aqueous solution. Küster's system is closely related to recent partition chromatographic arrangements, used for the fractionation of mixtures of vegetable oils etc. Küster claimed to have exemplified that Henry's law operated in some of his experiments, but subsequent tests did not agree with Henry's law. Surface-effects apparently prevailed.

Tammann (106) proposed a theory of diffusion in gels, which theory may be called the proto-type of liquid-gel chromatography. He submitted that a gel acted as a solid solvent, and that selective diffusion in the gel was based on differences in solubility of the diffusing substances. Tammann replaced the mechanical sieve-theory of diffusion by the partition theory of diffusion. Adherents of the mechanical sieve-theory accepted as true that differential diffusion sorted out molecules according to size and mass, but not according to chemical constitution. This separation-principle was believed to be that of differential adsorption. The established differentiation became meaningless with Tammann's partition theory.

Lehmann (107), a colleague of Witt at the Technical High School of Berlin, chromatographed dye-mixtures in gel-columns, and submitted a partition theory of liquid-gel chromatography in 1907. His experiments will be discussed in detail in the review of the evolution of three-dimensional chromatography (108). But, it may be mentioned here that Lehmann made use of development, allowing pure solvent to follow the mixture rising in the column. He achieved so enhanced chromatograms. Lehmann did, however, not use the term chromatography, when describing his spatial column-separations. The word chromatography, coined in the twenties of the 18th century in colour-science, was used as denomination for a separation-occurrence apparently by Tswett for the first time.

Fischer and Schmidmer (109), et alii have suggested diffusion as the main separation-principle in paper capillary analysis years before Lehmann who insinuated that paper chromatography was related to column gel chromatography. But, nobody troubled to evolve a theory of partition chromatography up to 1944. That

may be due to the fact that the partition theory of diffusion fell into oblivion, at least as a rule.

b) The elaboration of electro-chemical theories

Electro-chemical considerations were initiated in paper chromatography by Bayliss (76). Whilst Bayliss devised electro-adsorption as a fractionation principle herein, Fichter (110,111) evolved a different conception of the electrical phenomena observed in capillary analysis. Fichter, a professor at the University of Basle, did not agree with Goppelsroeder that adsorption was mainly responsible for spatial separations on paper, at least not of inorganic colloids or dyes. Fichter expostulated that electric forces shared in these fractionations. He published with Sahlbohm (112) capillary analytical experiments of inorganic colloidal solutions. The results achieved were analogous to those obtained at the capillarisation of organic dyestuffs.

Electro-chemical theories relating to colloid chemistry had already been elaborated, e. g., by Perrin (113), who had contributed a paper on the contact-mechanism of electrisation and colloid-solutions in 1904. Fichter (111) devised "substrate-less" systems for the demonstration of electrical separation-effects. Since the results of these experiments were claimed to relate also to radial paper capillary analysis, a relevant experiment may be recorded. Fichter allowed a drop of a solution, containing positive inorganic colloids, to fall on a glass-plate, and lowered a second plate on it. A ring of precipitate formed, growing centripedally, as the plates closed nearer, when a critical distance of about 0.03 mm between the plates was reached. Fichter explained this phenomenon by reference to electrical currents, generated under the conditions of the experiment. He submitted further that positive inorganic colloids were fixed spontaneously on paper for the same reason, whilst negative colloids migrated unhampered with the water. Fichter refered to the analogous behaviour of positive (basic), and negative (acid) dyestuffs. This difference had previously been vaguely explained either as a function of capillary forces or as an adsorption-effect.

c) Development of more efficient spot-test techniques

A revival of radial inorganic paper precipitation chromatography was meanwhile under way. Liesegang (114) was aware of the part Runge had played in the development of paper chromatography. A review of Liesegang's publications, which have a bearing on paper chromatography, must, however, be reserved to a special study, as a great number of Liesegang's books and papers relate thereto.

Some early spot-tests of photochemical interest were contributed by Liesegang (114, 115), Lüppo-Cramer (116, 117), and C. A. Schleussner (118, 119). Aqueous nitrate or iodide silver solution was spotted on a gelatine layer, containing chloride of sodium; some spatial separation was observed. Accessory translocation-occurrences of theoretical interest were encountered too which are not even completely understood presentday. Schleussner wrote on these problems to the writer: "The mathematical problem is especially of interest as discontinuity happens in linear diffusion, apparently by superimposition in a similar way as submitted by recent theories for energy."

Velculescu and Carnea (120) reversed the process-arrangements, some decades later. They designed a paper chromatographic system in which a small quantity of a solution of iodides, bromides, and chlorides was dropped on the substrate, impregnated with nitrate of silver, resulting in formation of three concentric concentration-zones.

Liesegang (115) believed that separations, effected in gelatine and paper, are different, at least in principle. Inter alia, he discussed some phenomena, observed in Runge-pictures, and suggested that "eccentric" circles, encountered in pictures of this type, might be due to the presence of different amounts of moisture in particular areas of the paper. This uneven distribution might be the consequence of not uniform wetting or drying, to mention at random only two inistakes. Distortion can also be caused by the presence of organic colloidal matter such as glue in the paper. Deiss mentions some different eventualities. Liesegang was anxious to ascertain the reasons for periodical structures and spatial chromatographic concentrations in paper and gelatine. He studied the differences in gelatine and paper techniques, and those of diffusion, adsorption, and capillary forces effects, not overlooking Fichter's hypothesis on the spatial separation of ions on paper.

Two American writers have to be included in the group of scientists, studying the interplay of diffusion, adsorption, and capillary forces, one of them writing some years before Liesegang's (115) paper of 1923, the other 20 years later.

J. Alexander (121) concentrated on dye-mixtures which he resolved by diffusion-spot-tests. He applied methods elaborated by Goppelsroeder to radial chromatography, and he called capillary analysis a strip-diffusion method. Alexander was satisfied that diffusibility was influenced particularly by variables such as the purity of the dyes, their differences in adsorbability, and precipitative and coagulative activities, compiling a somehow uncoordinated list of causes contributing to the final chromatogram. Ring-systems were produced on the paper, showing secondary rings occasionally, ascribed to admixtures. Diffusion and adsorption were stated to take place in the colloidal orbit, blending imperceptible into the physical, and into the chemical on the other hand. The dimensions of the particles of the solutes are significant for the degree of diffusibility and adsorbability.

Beverly L. Clarke (122) much later discussed the interfunctional relationship of diffusion and adsorption extensively in volume V of Alexander's "Colloid Chemistry".

No reference is made to the partition hypothesis of diffusion in any of the afore mentioned papers.

A new era of inorganic paper precipitation chromatography was initiated by F. Feigl and R. Stern (14) in 1921. Feigl (123, 124, 125, 126) had already previously published some experiments on spot-test technique, which did, however, not relate to spatial distribution in paper. Feigl and Stern combined now capillary analysis on paper and spot-tests for the identification of members of the ammonia and ammonium sulfide group of cations on paper. Such a combination was anathema to the Basle capillary analytical school, but was, at least in essence, a rediscovery of chromatographic systems devised by Runge and Gruess. Feigl surveyed also shortly the history of paper chromatography, listing, however, only Schoenbein, Goppelsroeder, Bayley, Reed, Fischer and Schmidmer, Holmgren, Trey, Lloyd, Skraup, and Krulla, and not refering to Runge, Gruess, Wilhelm Ostwald, or Liesegang, to mention only some scientists who had influenced the course of paper chromatography intensely. Benedetti-Pichler (127) had discussed Feigl's and Gruess' methods together in 1923, and Liesegang had commented on the Runge pictures repeatedly so that this ommission cannot easily be understood.

But Feigl's and Stern's technique is distinguished from the prior art by some more efficient procedures.

Fresenius (128), commenting on their microchemical research, said, also in 1923, that qualitative analysis was hampered by the small number of useful specific and special reactions. According to Fresenius, refinement of qualitative and quantitative analysis could reasonably be expected by future systematic elaboration of chemical complex, specific and special reactions with the help of organic compounds.

Feigl and Stern favoured organo-metallic complexes, concentrating on special reactions. Group reactions, which are of greater interest to precipitation chromatography, were subsequently evolved by Feigl et alii.

Feigl (129) pointed out in 1923 that no qualitative difference existed between capillary separation of organic and inorganic mixtures, but only a difference in separation-factors. Inorganic substances were supposed not to be sufficiently separable, one from the others, by migration in not-impregnated paper, to allow, at least as a rule, easy identification. Consequently, Feigl and Stern (14) impregnated the test-paper with a substance, reacting preferentially only with one of the solutes. A quantitative concentration, next to the inlet, was striven after by differential precipitation on the paper. The bulk of the dropped on solution spread, however, and annular zones were so produced, which could be determined by special reagents etc. This particular procedure is closely related with some methods of Gruess. But Feigl and Stern had also to rely on the separation-power of the paper itself after the liberation of the test-solution from a disturbing constituent by selective precipitation. Sensitivity of reaction increases, as a rule, with the distance of a concentration-zone from the application-spot, as the number of co-deposits decreases. In other applications, Feigl and Stern mixed the solution and the reagent, or permitted the reagent to follow the solution, expanding radially.

Hauser (130) checked Feigl's and Stern 's results by 220 experiments in 1921, and confirmed their substance.

Precipitation and adsorption were especially involved in the chromatograms achieved by Feigl and Stern. These authors subscribed to Freundlich's adsorption theory in a general way, but they were more concerned with their experiments than with the theoretical exploitation of the results. They did, for instance, not care much whether partition, ion-exchange, and electrical forces contributed to the final chromatographic effect. Spatial separation was for them, in the last ressort, only a desirable condition for making possible reactions of enhanced sensitivity and specificity. Feigl and Stern, as many other early spot-test specialists, have apparently, at least initially, undererrated the contribution, made by other agencies as differential precipitation, and, to a minor degree by adsorption, to their chromatograms.

Special precipitation-chromatographic arrangements cannot be discussed here in detail, and the discussion must be restricted to some major events.

Feigl and Neuber (131) impregnated filter paper with a K I solution, containing chinchonine, as a group reagent. They allowed a drop of a mixture of Bi, Cd, Pb, and Hg to fall onto the test paper, and they obtained four concentration zones of different colours.

The value of another group-reagent, namely of dithiooxamide, was described by Feigl and Kapulitzas (132) some years later.

Tananaeff (133, 134, 135) analysed all elements qualitatively, from the first to the third group, jointly present in a solution. He identified these elements, one after the other, by appropriate spot-tests, submitting some to a preliminary treatment, as, e. g., oxidation of ferrous and mercurious salts. Tananaeff found that more sensitive and specific tests could be carried out, when the elements were divided into small groups. These experiments by Tananaeff are, however, of greater interest to the spot-test specialist than to the chromatographer.

Gutzeit (16) increased the list of writers on paper chromatography, compiled by Feigl, by some names, but no reference was made to early writers on paper precipitation chromatography. In his experiments he either dropped some reagent on the paper at first and then some solution to be tested, or vice versa. Gutzeit tested more than 70 reagents, and described the effects obtained by them.

Hahn and Vieweg (136, 137) used 8-oxychinoline as reagent for determining Mn, Zn, and Al, and for the separation of Al and Zn from the alkaline earths, Mn and alkalis, obtaining spatial separations on the paper.

Gutzeit and Monnier (138) investigated many metal-ions with azo-derivates of oxine, and observed spatial annular patterns at some experiments.

A study by Boyd, Degering and Streve (139) may be singled out as they described an especially great number of inorganic precipitation chromatograms, achieved with oxine, in 1938.

Gelatine has been employed, as shown above, as the substrate in some of the applications of radial chromatography. The survey of inorganic precipitation chromatography, using radial flow, may, therefore, be concluded with a reference to a more recent paper by Steigman (140). His spot-test technique depends on the fact that water permeable, dry acetyl-cellulose membranes, containing dithizone, cause the capillary separation of heavy metal ions in acid or alkaline solutions. Some metals give strong, other more or less diffuse reactions at the centre of application, whilst a third group reacts only in the outer margins of the spot-area. Diathizone is serviceable for the detection of almost all the heavy metals, and it can be made selective for lead, mercury, and zinc. Reactions were observed in a halo by Steigman.

Much progress was made in spot-test technique since 1921, and chromatography had a share in this advance. The efficiency of chemisorption was enhanced in general, and sensitivity and specifity of reactions were improved, employed for detection and identification of spatially separated concentrates. Some special procedures have still to be reviewed, which affected also radial paper chromatography, and increased its usefulness as analytical method.

Trey (35) and Winckelmann (141) had already suggested to reduce the reaction-field in spot-test technique and radial chromatography, by decreasing the volume of the drop, say, by applying it through the fine tip of a capillary tuber, simply put on the paper. Genuine standardization of the volume of the drop depends, however, on various factors, such as concentration and viscosity, and can, therefore, not be achieved easily.

Clarke and Hermance (142) narrowed the reaction-field in two ways. First, they applied the mixture with a special capillary burret, to control the solution-volume, and second, they impregnated the paper with a reagent of slow solubility, so impeding its translocation by the migrating solution. The sensitivity of a spot-test is determined by the absolute minimum quantity of the reaction-product that can be detected by usual laboratory methods under otherwise standardized conditions. Any modification, tending to reduce the reaction-area, leads to higher sensitivity. It may, further

be possible to attain a slower spreading velocity by better control, what may entail too enhanced spatial distribution of the components, and better identification-possibilities, in conjunction with considered use of differences in solubility, reaction rate, colloidal properties and so forth.

Yagoda (143, 144) attempted to avoid a loss in sensitivity by making impossible spread of the test-solution over an undesirable large surface. He enclosed the desired reaction-field with a barrier consisting of liquid-proof matter such as paraffin, or cellulose-ester embedded into the paper. By confining the reaction to the predetermined area, sensitivity of reaction was indeed increased. But, on the other hand, sufficient space for expansion has to be allowed to ensure undisturbed formation of a chromatogram. Yagoda suggested, furthermore, a new conservation-method for spot-tests on paper, disagreeing with Runge that an unprotected paper chromatogram is a permanent record. Winckelmann discarded paper chromatography for this reason, securing a more lasting record of his specimina by differential diffusion in gelatine.

Much progress was shared by radial and vertical paper chromatography. An ultra-chromatogram on a flat layer of adsorbent material was, for instance, described by Izmail and Straiber (145), which chromatogram consisted of concentric ring-zones visible owing to fluorescence in the light of a quartz-lamp. Paper ultra chromatograms are frequently mentioned in the literature on luminescence analysis.

Autoradiochromatography (146) offers great possibilities in radial paper chromatography, but became only actual after 1944. It may open a new approach to quantitative analysis.

Waldon G. Brown (147) communicated micro-separations by differential adsorption, rediscovering some well known features of classical radial paper chromatography. He proposed, inter alia, impregnation of the paper with an adsorption-medium such as alumina, a method employed by Gruess. Brown added, however, an item to radial paper chromatographic processing, which influenced radial chromatographic engineering. He placed the paper between two plates of glass (6 in. × 6 in.), of which plates the cover had a small hole ($^3/_{16}$ in., or $^1/_4$ in.). The solution was introduced through this hole. Brown demonstrated the arrangement by separating pigments of green leaves, dissolved in carbon-disulphide. This experiment was one of the few applications of radial paper chromatography to plant chemistry since Gruess.

Methods as evolved by Brown, Flood, and Feigl induced Hopf and Weil (87) to file the afore mentioned patent application. This application was modified by Hopf, Lynam, and Weil (148), and still more substantially later by Lynam and Weil (149). But, no final patent was taken out. The main feature of the proposed test-papers was its impregnation with an adsorbent as well with a reagent. It was planned to establish a commercial production of test-papers particularly for routine chromatographic tests, and for control of mixtures of fairly uniform composition. A satisfactory quantitative estimate was hoped for in a range of applications. This scheme was somehow a return to the empirical phase of chromatography, as these papers were intended for the use by persons not skilled in scientific chromatography.

It turned, however, out that standardization of particular test-papers was a difficult job. Undesirable accessory occurrences were encountered, which impaired the economic usefulness of the scheme. Finally, it was found that commercial chromatographic test-papers were especially wanted for absolute, fairly exact, quantitative determination of the spatially distributed concentrates, or for detection and identification of traces and unknown admixtures. The plan had, therefore, to be dropped, as the manufacture of an efficient all-purpose chromatographic test-paper was impossible.

But the research on commercial test-papers lead incidentally to the design of radial chromatographic equipment (150, 151).

Goppelsroeder comparatively evaluated radial and vertical paper chromatography, and decided in favour of the strip-method. He believed that better separations were accomplished by ascending flow, and that measurements could so be carried out more exactly. Goppelsroeder agreed, however, with Schoenbein that radial chromatography was the simpler and more rapid method. In any case, since Gruess it was established that radial paper chromatography was a valuable micro-analytical process.

The trend of radial paper chromatography runs only occasionally parallel to that of vertical paper chromatography. Radial paper chromatography had learnt much from spot-test technique. It was indebted to this technique, inter alia, for group reagents and improved detection and identification methods. Other aspects of the intimate connection with spot-test technique were, however, less advantageous. Prominent spot-test chemists, were, e.g., more orthodox than Tswett about the range of chromatography. They tended to restrict its scope to chromatographic adsorption analysis, using a narrower definition of the term adsorption than Tswett. A tendency prevailed for years to disregard the particular exigencies of the chromatographic method. The different separation-principles, available in paper chromatography, were not fully exploited by spot-test experts. From the point of view of the chromatographer this position was unsatisfactory, as he wished to make use of all chromatographic separation-principles, and to have them acknowledged as genuine chromatographic agents.

Strip-chromatography was less exposed to the impact of spot-test technique. Its evolution is, therefore, different from that of radial paper chromatography. This difference is essential, and further particulars will be discussed in part II of this paper (152) which relates to vertical paper chromatography to be followed by a discussion of early two-dimensional paper chromatography (153).

References

1) Baily, K. C., The Elder Pliny's Chapters on Chemical Subjects (London 1929). / *2*) Tswett, M. (Michele De Zevett), Proceedings of the Warsaw Society of Naturalists, Biology Section **14**, No. 6 (1903) / *3*) Weil, H., Translation of Tswett's lecture (2) from the Russian, with an introduction, to be published. / *4*) Weil, H., Farbe und Lack **59**, 128 (1953). / *5*) Weil, H. and Williams T. I., Arkiv för Kemi **5**, No. 27 (1953). / *6*) Gee, O. F. and W. H. Shearon, jr., Ind. Engin. Chem. **41**, 213 (1949). / *7*) Gee, O. F. and Weil H., Manufact. Chem. **24**, 236 (1953). / *8*) Hopf, P. P., Lynam C. G., and Weil H., British Patent No. 585 224. / *9*) Lindner, R., Z. phys. Chem. **194**, 51 (1944). / *10*) Consden, R., Gordon A. H., and Martin A. J. P., Biochemical J. **38**, 224 (1944). / *11*) Cramer, F., Papierchromatographie (Weinheim, 1952). / *12*) Balston, J. N., and B. E. Talbot, Guide to Filter Paper and Cellulose Powder Chromatography (London-Maidstone, 1952). / *13*) Block, R. J., Le Strange R., and Zweig G., Paper Chromatography (New York 1952). / *14*) Feigl, F. and R. Stern, Z. analyt. Chem. **60**, 1 (1921). / *15*) Rheinbold, H.: In J. Houben: Die Methoden der Organischen Chemie (Leipzig 1925). / *16*)

Gutzeit, G., Helv. Chim. Acta **12**, 713 (1929). / *17*) Feigl, F., Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Theoretische Grundlagen. Praktische Ausführung und Anwendung (Leipzig 1935). / *18*) Runge, F. F., Farbenchemie (Berlin, a) I—1834; b) II—1842; c) III—1850). / *19*) Runge, F. F., Musterbilder für Freunde des Schönen und zum Gebrauch für Maler Zeichner und Zeugdrucker (Berlin 1850). / *20*) Runge, F. F., Poggendorfs Annalen **31**, 65, 513 (1834); **32**, 308 328 (1934). / *21*) Runge, F. F., National Zeitung (1862), reprinted in Färbereizeitung **1**, 195 (1890). / *22*) Schultz, G., Die Chemie des Steinkohlenteeres (Braunschweig 1882). / *23*) Matteucci, C., Lectures on the Physical Phenomena of Living Beings (London 1847), translated from Lezioni sui fenomeni fisico-chimici dei corpi viventi (Firenze 1844). / *24*) Anft, B., Friedlieb Ferdinand Runge. Sein Leben und sein Werk (Berlin 1937). / *25*) Rehberg, M., Friedlieb Ferdinand Runge, der Entdecker der Teerfarben (Oranienburg 1935). / *26*) Liesegung, Natur und Volk **77**, 162 (1947). / *27*) Hedges, E. S. and J. E. Myers, The Problems of Physico-Chemical Periodicity (London 1926). / *28*) Hedges, E. S., Liesegang Rings (London 1932). / *29*) Deiss, E., Kolloid-Z. **29**, 146 (1939). / Runge, F. F. *30*) Der Bildungstrieb der Stoffe (Oranienburg 1855). / *31*) Weil, H. and Williams T. I., Die Naturwissenschaften **40**, 1 (1953). / *32*) Runge, F. F., Hauswirtschaftliche Briefe (Berlin 1867). / *33*) Schoenbein, C. F., Verh. Naturf. Ges. in Basel, **4**, 224 (1867). / *34*) Bailey, T., J. Chem. Soc. **33**, 304 (1878). / *35*) Trey, H., Z. analyt. Chem. **37**, 743 (1898). / *36*) Rutter, L., Nature (London 1948), 435. / *37*) Rutter, L. Analyst **75**, 37 (1950). / *38*) Reed, L., Proceedings of the Chemical Society, Nr. 8/9, 123. / *39*) Marauby, M., Bulletin de la Société Chimique **9**, 13 (1893). / *40*) Ostwald, Wilhelm, The Scientific Foundations of Analytical Chemistry (First edition, 1895) (London 1908). / *41*) Gruess, J., List of his papers in the Catalogue of Scientific Papers, 4th series (1884-1900), Vol. **15**, compiled by the "Royal Society" (Cambridge 1916). / *42*) Gruess, J., Wschr. Brauerei **12**, 1257 (1895). / *43*) Gruess, J., ibid. **14**, 321, 409, 487 (1897). / *44*) Gruess, J., Berichte d. Dtsch. Botan. Ges. **16**, 129 (1898). / *45*) Tswett, M., ibid. **24**, 384 (1906). / *46*) Beyenninck, M. W., Z. physik. Chem. **3**, 110 (1889). / *47*) Gruess, J., Wschr. Brauerei **18**, 310, 318, 335 (1901). / *48*) Lindner, P., Mikroskopische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben (Berlin 1901). / *47*) Gruess, J., Z. Pflanzenkrankh. **17**, 65 (1907). / *50*) Gruess, J., Berichte d. Dtsch. Botan. Ges. **26a**, 191 (1908). / *51*) Gruess, J., ibid. **620**, II, ibid. **27**, 313 (1909) / *52*) Gruess, J., Wschr. Brauerei **25**, 66 (1908). / *53*) Gruess, J., Chemiker Z. **34**, 1048 (1910). / *54*) Gruess, J., Biologie und Kapillaranalyse der Enzyme (Berlin 1912). / *55*) Gruess, J., Die Kapillarisation zur Unterstützung mikrochemischer Arbeiten und zur Untersuchung von Fermenten, in E. Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden (Berlin 1936). / *56*) Euler, H., Allgemeine Chemie der Enzyme (Wiesbaden 1910). / *57*) Ostwald, Wilhelm, Lehrbuch der Allgemeinen Chemie (Leipzig 1895). / *58*) Michelis, L., Dynamik der Oberflächen, eine Einführung in biologische Oberflächenstudien (Dresden 1909). / *59*) Kuhn, R., Physikalische Chemie und Kinetik in K. Oppenheimer und R. Kuhn: Die Fermente und ihre Wirkung, Vol. I (Leipzig 1925). / *60*) Weil, H., Enzyme chromatography, to be published. / *61*) Strain, H. H., and G. W. Murphy, Analytical Chemistry **24**, 30 (1952). / *62*) Tswett, M., Biochem. Z. **5**, 6 (1907). / *63*) Cameron, F. K., and J. M. Bell, The Mineral Consituents of the Soil Solution (Washington 1905). / *64*) Cameron, F. K., and J. M. Bell, J. Phys. Chem. **10**, 658 (1906). / *65*) Ostwald, Wolfgang, Abhandlungen zur reinen und angewandten Kolloidchemie, 2. Suppl., Heft zur Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide **2**, 20 (1908). / *66*) Schilow, N. and Lepin L., Z. phys. Chem. **94**, 25 (1920). / *67*) Roubaud-Valette, J., J. Chimie Phys. **50**, 117 (1953). / *68*) Servigne, M., Guerin de Montgareuil P. et Pinta M., Fractionnement chromatographique et Vitamine A (Paris 1951). / *69*) Schoenbein, C. F., Verh. d. Naturforsch. Ges. in Basel, **3**, Heft 3, 249 (1863). / *70*) Schoenbein, C. F., Annalen der Physik und Chemie, Reihe 4, **114**, 275 (1861). / *71*) Holmgren, J., Kolloid-Z. **4**, 219 (1909). / *72*) Holmgren, J., Biochem. Z., **3** und **4** (1908). / *73*) Krulla, R., Z. physik. Chem. **66**, 307 (1909). / *74*) Schmidt, H., Biochemical J. **7**, 231 (1913), / *75*) Schmidt, H., Kolloid-Z. **13**, 146 (1914), / *76*) Bayliss, W. M., ibid. **8**, 2 (1911). / *77*) Haber, F., J. Soc. Chem. Ind. **33**, 49 (1914). / *78*) Horwitz, K. and Paneth F., Z. physik. Chem. **89**, 513 (1914 / 15). / *79*) Langmuir, I., J. Am. Chem. Soc. **37**, 1139 (1915). / *80*) Faraday, M., Experimental Researches in Electricity (London 1844). / *81*) Mokrushin, S. G., Kolloid-Z. **37**, 144 (1925). / *82*) Langmuir, I., J. Am. Chem. Soc. **40**, 1361 (1918). / *83*) Paneth, F., Z. Elektrochemie angew. phys. Chemie **28**, 113 (1922). / *84*) Prosad, K. and Ghosh B. N., Current Science **2**, 430 (1934). / *85*) Prosad, K., and Ghosh B. N., Ind. J. Phys. **10**, 31 (1936). / *86*) Prosad, K., and Ghosh B. N., Kolloid-Z. I, **70**, 19 (1937). / II, **84**, 275 (1938). / *87*) Hopf, P. P., and Weil H., British Patent Application No. 17281/1942. / *88*) Hopf, P. P., J. Chem. Soc. 785 (1946). / *89*) Flood, H., Tidskr. Kjemi, Bergvaes. **17**, 178 (1937). / *90*) Flood, H., Z. analyt. Chem. **120**, 327 (1940). / *91*) Flood, H., Tidskr. Kjemi, Bergvaes. **1940**, No. 7. / *92*) Flood, H. og Smedsaas A., ibid. **1941**, No. 9. / *93*) Flood, H., og Smedsaas A., ibid. **1942**, No. 1. / *94*) Flood, H., og Smedsaas A., ibid. **1942**, No. 2. / *95*) Flood, H., ibid. **1943**, No. 2. / *96*) Feigl, F., Chemistry of Specific, Selective, and Sensitive Reactions (New York 1949). / *97*) Nernst, W., Z. phys. Chem. **8**, 110 (1891). / *98a*) Berthelot et Jungfleisch, Annales de Chimie et Physique (4), **26**, 396 (1872); *b*) Berthelot, ibid., 408.; *c*) Berthelot et. de Saint-Martin L., ibid. 408. / *99*) Witt, O. N., J. Soc. Dyers Colour. **6**, 173 (1890). / *100*) Walker, J., and J. Appleyard R. A., J. Chem. Soc. **1896**, 1334. / *101*) Freundlich, H., Z. phys. Chem. **57**, 385 (1906). / *102*) Freundlich, H., and Losov G., ibid. **59**, 284 (1907). / *103*) Crum, W., Philosophical Magazine and Journal of Science **24**, 241 (1844). / *104*) Voigtländer, F., Z. phys. Chem. **3**, 316 (1889). / *105*) Küster, F. W., ibid. **13**, 445 (1894). / See also: Liebigs Annalen **283**, 360 (1895). / *106*) Tammann, G., Z. phys. Chem. **10**, 255 (1892). / *107*) Lehmann, E. ibid. **57**, 718 (1907). / *108*) Weil, H., The evolution of three-dimensional chromatography, to be published. / *109*) Fischer, E., and Schmidmer E., Liebigs Annalen **272**, 156 (1893). / *110*) Fichter, F., and Sahlbohm N., Verh. Naturforsch. Ges. in Basel, **21**, 24 (1910). / *111*) Fichter, F., Kolloid-Z. **8**, 1 (1911). / *112*) Sahlbohm, N., Kolloid-chem. Beih. **2**, 79 (1910). / *113*) Perrin, J., J. Chim. phys. 601 (1904); 50 (1905). / *114*) Liesegang, R. E., Chemische Reaktionen in Gallerten (Düsseldorf 1898). / *115*) Liesegang, R. E., and Wahanabe W., Kolloid-Z. **32**, 177 (1923). / *116*) Lüppo-Cramer, Photographische Korrespondenz und Reproduktionstechnik **1903**, 670. / *117*) Lüppo-Cramer, Kolloid-Z. **5**, 249 (1909). / *118*) Schleussner, C. A., ibid. **31**, 347 (1922). / *119*) Schleussner, C. A., ibid. **34**, 338 (1924). / *120*) Velculescu, A. J., and J. Carnea, Z. phys. Chem. **94**, 255 (1933). / *121*) Alexander, J., Am. Chem. Soc. **39**, 84 (1917). / *122*) Clarke, B. L., Some applications of selective adsorption and fractionation diffusion in chemi-

cal analysis, in Alexander's Colloid Chemistry (New York 1944). / *123*) Feigl, F., Chemiker Z. **39**, 1265 (1914). / *134*) Feigl, F., Z. analyt. Chem. **57**, 135 (1918). *125*) Feigl, F., Chemiker Z. **44**, 689 (1920). / *126*) Feigl, F., Österr. Chemiker Z. **22**, 124 (1919). / *127*) Benedetti-Pichler, A., Mikrochemie **1-3**, 138 (1923-5). / *128*) Fresenius, W., Z. analyt. Chem. **63**, 410 (1923). / *129*) Feigl, F., Mikrochemie **1**, 4 (1923). / *130*) Hauser, E., Z. analyt. Chem. **60**, 369 (1921). / *131*) Feigl, F., and Neuber F., ibid. **62**, 369 (1923). / *132*) Feigl, F., and Kapulitzas H. J., Mikrochemie 8, 239 (1930). / *133*) Tananaeff, N. A., Z. anorg. Chem. **140**, 320 (1924). / *134*) Tananaeff, N. A., J. Russ. Phys. chemical Soc. **58**, 219 (1926). / *135*) Tananaeff, N. A., Drop Method of Qualitative Anylsis (Kiew 1934). / *136*) Hahn, F. L., Z. angew. Chem. **39**, 1198 (1926). / *137*) Hahn, F. L., and Vieweg K., Z. analyt. Chem. **71**, 122 (1927). / *138*) Gutzeit, G., and Monnier R., Helv. Chim. Acta **16**, 233 / 475, 485 (1933). Boyd, T., E. Degering F., and Streve R. N., Ind. Engin. Chem. (Analytical Edition) **10**, 606 (1938). / *140*) Steigman, A., J. Soc. Chem. Ind., March **1943**, 43. / *141*) Winckelmann, J., Mikrochemie **12**, 119 (1932). / *142*) Clarke, B. L., and Hermance H. W., Ind. Engin. Chem. (Analytical Edition), **9**, 292 (1937). / *143*) Yagoda, H., ibid. **9**, 79 (1937). / *144*) Yagoda, H., Mikrochemie **24**, 117 (1938). / *145*) Szmailov, N. A. and Straiber M. S,, Farmatsija **1938**. No. 3, 1. / *146*) Weil, H. and Williams T. I., Angew. Chem. **63**, 457 (1951). / *147*) Brown, W. G., Nature (London), **143**, 377 (1939). / *148*) Hopf, P. P., Lynam C. G., and Weil H., British Patent Application (July 1944), Improvements in or relating to chromatographic analysis. / *149*) C. G. Lynam, and H. Weil, British Patent Application No. 13905/1946. / *150*) C. G. Lynam, and H. Weil, Canadian Chemical Processing **35**, 471 (1951). / *151*) Weil, H., Chemie-Ingenieur-Technik **23**, 422 (1951). / *152*) Weil, H., The evolution of paper chromatography II. Paper strip chromatography, to be published./ *153*) Weil, H., The evolution of paper chromatography,/ III. Early two-dimensional paper chromatography, to be published.

Tagungsberichte

Bericht über die 52. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für physikalische Chemie in Duisburg vom 14.–17. Mai 1953

Von O. Broens und E. Jung (Marburg/L.)

(Eingegangen am 1. Juli 1953)

Die Wahl von Duisburg, dem Zentrum der Hochöfen und Hüttenwerke am Niederrhein, als Tagungsort war ein Symbol für das diesjährige Hauptthema: **Physikalisch-chemische Grundlagen der technischen Reaktionsführung.**

Die enge Verbindung zwischen Wissenschaft und Technik ist kein Vorrecht der physikalischen Chemie, doch sind die sich hieraus ergebenden Fragestellungen und Probleme vielleicht seit längerer Zeit zum erstenmal wieder vor einem größeren Kreis diskutiert worden. Hierbei wurden auch die Entwicklungen im Ausland, vor allen Dingen in den USA, durch einen Vortrag von O. A. Hougen-Madison, berücksichtigt.

Bei den sechs Hauptvorträgen zum obigen Thema kam besonders deutlich zum Ausdruck, wie man bei der Planung und Lenkung technischer Prozesse heutzutage mehr und mehr von halbtechnischen Versuchsanlagen fortstrebt und die in Frage kommenden Größen (Reaktorvolumen, Katalysatordimensionen, Verweilzeiten und optimale Ausbeuten) auf Grund weniger Versuchsdaten mittels mathematischer Analyse vorausberechnet.

So zeigten H. Brötz-Oberhausen, und O. A. Hougen-Madison, wie sich mit Hilfe von Modellgesetzen und aus der Hydrodynamik übertragenen Ähnlichkeitsbetrachtungen mit verhältnismäßig geringem mathematischen Aufwand ganze technische Anlagen in genügender Näherung berechnen lassen.

E. Bartholomé-Ludwigshafen, D. W. van Krevelen-Staatsmijnen Limburg (Holland), und H. Nonnenmacher-Ludwigshafen, gingen speziell auf die Probleme der Kinetik, des Massentransportes und der Energieübertragung ein, wobei besonders interessant die Bedeutung rheologischer Fragestellungen erscheint, wie sie bei Reaktionen in Wirbelschichten und an Phasengrenzflächen auftreten (pseudohydrodynamisches Verhalten von Wirbelschichten, Konvektion und Turbulenz an Grenzschichten).

Eine Systematik der nach ihren charakteristischen physikalischen Merkmalen klassifizierten Reaktionsapparate durch E. Wicke-Göttingen ergab auch von dieser Seite neue Anregungen zu einer ökonomischen Reaktionsführung.

Die große Reihe der Einzelvorträge schloß sich zum Teil in ihren Themen dem im Hauptteil behandelten Problemkreis an.

So gab H. Sachsse-Mannheim-Waldhof, einen Überblick über die bei der Herstellung von Papier und Zellstoff auftretenden physikalisch-chemischen Probleme, wobei insbesondere Diffusion, rheologische Phänomene und Quellung eine entscheidende Rolle spielen.

Mit Fragen der Umnetzung in der Technik, wie sie vor allem bei der Dispergierung von Farbstoffpigmenten, Flotation usw. auftreten sowie den hierfür neu entwickelten Meßverfahren an Pulvern beschäftigte sich ein Referat von W. Kaufmann-Frankfurt-Griesheim.

Großes Interesse fand ein Vortrag von G. F. Hüttig-Graz, über Zermahlungsfunktionen (ein Teil der Originalarbeiten ist bereits in der Kolloidzeitschrift erschienen) bei den aus der chemischen Technik kommenden Teilnehmern. Wie in der Diskussion zur Sprache kam, werden Tabellen solcher Funktionen heute bereits im technischen Betrieb verwendet.

Mit den Vorgängen bei der Vergasung und Verbrennung von Kohlenstoff befaßten sich weitere Vorträge von H. Behrens-Weil/Rhein, der die Elementarreaktionen thermodynamisch berechnete, sowie von E. Wicke und Mitarbeitern, Göttingen, die über interessante Versuche an porösen Kohlen berichteten. Es scheint, daß der Größe der inneren Oberfläche und der erleichterten Diffusion durch Porenvergrößerung beim Abbrand eine wichtige Rolle zukommt. Von den weiteren Vorträgen, die sich mit reaktionskinetischen Problemen beschäftigten, fand besondere Aufmerksamkeit ein Bericht von H. Freiwald und H. Ude-Weil/Rhein,

über die kugelförmige Ausbreitung der Detonation in C_2H_2-Luftgemischen. Die untersuchten Gemische befanden sich in einem dünnwandigen Gummiballon von 90—2500 Liter Inhalt, und das Fortschreiten der Reaktion konnte photographisch registriert werden. Die lebhafte Diskussion zeigte, wie wichtig diese Fragen für die mit explosiven Gemischen arbeitende Technik sowie für den Arbeitsschutz sind.

Die schon bei den Hauptvorträgen immer wieder hervorgehobene Wichtigkeit der Vorgänge am Katalysator selbst bzw. an sonstigen Phasengrenzflächen wurde unterstrichen durch Berichte von K. Schäfer und Mitarbeitern, Heidelberg, über echte und unechte Adsorption von Gasen an Glasoberflächen sowie von K. Hauffe und H. J. Engell-Düsseldorf-Erlangen, über Chemisorption von Gasen an Halbleitern. Die mitgeteilten Versuche über Leitfähigkeiten an oxydischen Kontakten bei verschiedenen Gasdrucken geben einen Einblick in die an den Grenzflächen auftretenden Potentialdifferenzen sowie den Reaktionsmechanismus am Kontakt selbst.

Einen interessanten Einblick in die Vorgänge der Adsorption und Oberflächendiffusion bei Wolframeinkristallen, untersucht mittels des Elektronenfeldmikroskopes, gab ein Vortrag von M. Drechsler-Berlin-Dahlem. Die theoretischen Betrachtungen wurden wirkungsvoll ergänzt durch einen Film über Versuche mit aufgedampftem Ba und Ta.

Eine zweite Reihe von Einzelvorträgen befaßte sich vorwiegend mit elektrochemischen Problemen (Polarographie, Elektrodenvorgänge, Theorie der starken Elektrolyte).

Zu erwähnen ist hier in seiner Hinwendung zu mehr kolloidchemischer Fragestellung ein Referat von H. Strehlow-Göttingen, über eine Konzentrationskette mit nichtwäßrigem Elektrolyt (Chinin-chlorhydrat in Chinolin), die sich in ihrer Wirkungsweise fast wie ein fester Ionenaustauscher verhält.

Aus der Fülle der übrigen Vorträge mit mehr physikalischer Fragestellung seien besonders erwähnt die schönen Untersuchungen von J. Quincke-Hannover, über ein unstetiges Verhalten der Temperatur-Viskositätskurven von entglasenden Silikatschmelzen, die es ermöglichen, den Entglasungsgrad zu verfolgen, und von W. Kast-Krefeld, der in seinem Vortrag einen Weg zeigte, die Größen der kristallinen Gebiete in Zellulosefasern abzuschätzen, falls sowohl Messungen über die röntgenographisch bestimmte Kristallinität als auch Messungen der reaktionsfähigen OH-Gruppen vorliegen.

Ferner führte P. Brauer, Mosbach und Karlsruhe, energetische Berechnungen über den Einbau von Fremdionen in Ionenkristalle vor, deren Ergebnisse er an Hand einiger einfacher eindrucksvoller Demonstrationsversuche unterstrich.

Die wohlorganisierte und großzügig veranstaltete Tagung klang aus mit einem gemeinsamen Ausflug in das benachbarte Holland. Interessierten Teilnehmern war außerdem noch die Möglichkeit zu eingehenden Werksbesichtigungen gegeben.

Bericht über die 13. Hauptversammlung der Deutschen Kautschukgesellschaft in Goslar i./H. (7.—9. Mai 1953)

Von Julius Peter (Leverkusen)

(Eingegangen am 21. Juli 1953)

Die 13. Hauptversammlung der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft, Wissenschaftliche Vereinigung der Kautschuktechniker und -Ingenieure e. V., fand in der Zeit vom 7.—9. Mai 1953 in Goslar statt und war mit einer Vortragstagung verbunden.

Der Vorsitzende, Direktor Dr. Dr. e. h. E. Konrad, Leverkusen, berichtete über die Tätigkeit der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft seit der letzten Hauptversammlung. In der Folge sollen die Ehrungen der Gesellschaft (Plakette der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft und Harries-Plakette) wieder verliehen werden. Ziele der Gesellschaft sind u. a. die Pflege der internationalen Beziehungen in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht sowie die Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses auf dem Kautschuk-Gebiet.

Als nächster Tagungsort wurde Hamburg vorgesehen.

In Goslar wurden folgende Themen im Vortrag und Aussprache behandelt:

O. Enslin-Frankfurt/Main, **Untersuchungen an ölplastiziertem Buna S-3:** Ölplastizierter Kautschuk wurde schon während des Krieges in Deutschland als sog. Sparbuna verarbeitet. Das Prinzip als solches ist also nicht neu. Verdienst der amerikanischen Entwicklungsarbeiten ist es, die Bedeutung der Ölplastizierung im Latexzustand voll erkannt und die Vorteile dieses Verfahrens großtechnisch erprobt zu haben.

Seit einiger Zeit stellen die Chemischen Werke Hüls in kleinerem Umfang ölplastizierten Buna S-3 her (Buna OP). Der Vortragende berichtete über die Veränderungen der physikalischen Werte, die sich bei Variierung des Ölgehalts und des Füllstoffgehalts ergeben. Ferner wurde der Einfluß der Öltype untersucht. Vorwiegend aromatische Öle ergeben die besten physikalischen Werte. Naphthenische Öle liegen etwas schlechter, während vorwiegend paraffinische Öle wegen der Unverträglichkeit aus der Rohmischung und dem Vulkanisat ausschwitzen. Interessant ist aber, daß diese Öle die höchsten Rückprallelastizitäten geben. — Der Vortragende hofft, daß es durch geeignete Einstellung der Öle gelingen wird, Qualitätsverbesserungen zu erzielen.

R. E. De Puy-Wilmington (vorgetragen von R. Ottenhoff-Wilmington), **Neoprene-Verarbeitung:** Die z. Zt. auf dem Markt befindlichen Neoprene-Typen können in zwei Gruppen eingeteilt werden, und zwar die G-Typen (GN, GNA, GRT) und die W-Typen (W, WRT). Außer diesen beiden Gruppen sind noch einige Spezialtypen im Handel (AC, KNR, S). Der Vortragende befaßte sich ausführlich mit den Eigenschaften der Rohmaterialien (Lagerbeständigkeit), der Rohmischungen (Anvulkanisationsverhalten, Verarbeitbarkeit) und der Vulkanisate (Wetterbeständigkeit, Ozonbeständigkeit, Quellungsbeständigkeit, Hitzebeständigkeit, Alterung, Tieftemperaturverhalten und Wasserabsorption). Ausführlich wurde auch die Beschleunigung sowie das wichtige Kapitel der Kristallisation behandelt. Die Type WRT ist in bezug auf Kristallisationsbeständigkeit allen anderen überlegen. — Bezüglich des Anvulkanisationsverhaltens von Neoprene ist wesentlich, daß es keine Temperatur gibt, unterhalb der Neoprene-Mischungen unbeschränkt gelagert werden können, ohne daß die Gefahr einer Anvulkanisation besteht.

A. Angioletti-Milano, **Spannungsoptische Untersuchungen im Konnex mit Ermüdungserscheinungen in Gummiartikeln:** Das Ermüdungsverhalten eines Gummiartikels hängt außer vom Aufbau der Gummimischung auch von der Gestalt des Artikels ab. Wenn an einer Stelle Spannungskonzentrationen auftreten, wird die Lebensdauer des Artikels zum Teil ganz erheblich herabgesetzt. Ziel der Entwicklung ist es daher, durch geeignete Formgebung die Möglichkeit der Bildung von Spannungskonzentrationen zu verringern bzw. dieselben ganz auszuschalten.

Eine theoretische Bearbeitung des Problems ist schwierig, da einige der wichtigsten Hypothesen der Elastizitätstheorie auf diesem Gebiet keine Gültigkeit haben. Der Vortragende versuchte eine Klärung durch experimentelle Prüfung, und zwar durch spannungsoptische Untersuchungen. Diese Methode beruht auf der optischen Anisotropie, die in einigen durchsichtigen Stoffen erzeugt wird, wenn sie Spannungen unterworfen werden. — Der Vortragende kam zu dem Ergebnis, daß es nötig ist, die Dehnungen auf den Oberflächen möglichst gering zu halten. Die spannungsoptische Methode erlaubt mit sehr einfachen Mitteln eine experimentelle Prüfung der örtlichen Deformation.

P. Schneider-Leverkusen, **Ein Überblick über die Alterung von Kautschuk und Kautschukvulkanisaten.** Der Vortragende beschäftigte sich sowohl mit der Alterung von vulkanisiertem als auch von unvulkanisiertem Kautschuk. Als Alterung werden die physikalischen und chemischen Änderungen, die unter statischen und dynamischen Bedingungen bei der Einwirkung von Sauerstoff, Ozon, Licht, Schwermetallen und Hitze vor sich gehen, definiert. An Hand der neueren Literatur und eigener Versuche wurde ein kritischer Überblick über dieses umfangreiche Gebiet gegeben.

Die Sauerstoffaufnahme von unvulkanisiertem Kautschuk verläuft anders als die von Vulkanisaten. Schwefel, Benzidin und Hydrochinon verzögern die Sauerstoffabsorption von unvulkanisiertem Kautschuk, während typische Alterungsschutzmittel dieselbe katalysieren. — Die Prüfung von Vulkanisaten soll im Geerofen nicht obèrhalb 70° C vorgenommen werden, da sich sonst heterogene Oxydation einstellen kann. Der Einfluß von Sauerstoff, Licht, Ozon und dynamischen Beanspruchungen auf die Alterung von Vulkanisaten wurde eingehend diskutiert und eigene Prüfergebnisse mitgeteilt.

S. W. Broese-Hersfeld, **Rheologische Untersuchungen an gefüllter und ungefüllter Kautschukmilch.** Die zur Herstellung von Gummifäden bestimmten Latexmischungen müssen vor der Verarbeitung einige Zeit abgelagert werden, um Unregelmäßigkeiten in der Produktion zu vermeiden. Dieser Prozeß ähnelt dem Reifeprozeß der Viskose. — Die Brauchbarkeit der Latexmischungen für den angegebenen Zweck wird im wesentlichen durch Thixotropie und Strukturviskositätserscheinungen beeinflußt. — An Hand eines ähnlich dem Rotationsviskosimeter von Couette entwickelten Apparates wurden die rheologischen Eigenschaften einer für die Herstellung von Gummifäden gut und einer schlecht geeigneten Latexpartie mit verschiedenen Zusätzen gemessen.

J. Le Bras-Paris, **Die französischen Kautschuklaboratorien:** Das französische Kautschukinstitut wurde 1936 gegründet. 1940 wurde ein Zweiginstitut in Indochina eröffnet. Die Tätigkeit dieser Institute ist eng mit den entsprechenden anderen Instituten, wie z. B. Rubber-Stichting, Delft, u. a., koordiniert. Dadurch ist es möglich, daß sich jedes Institut der Erforschung von speziellen Problemen zuwendet.

In das Aufgabengebiet der französischen Kautschuklaboratorien fallen Arbeiten zum Studium der Pflanzenkrankheiten, Kontrolle über das Wachstum und den Ertrag der einzelnen Versuchsfelder, Auswahl neuer Pflanzen, Versuche über Bestanddichte, Mutterstöcke, Düngung usw. Auf dem Gebiete der Physiologie wurde dem Problem der Ergiebigkeit besondere Aufmerksamkeit geschenkt. — Gleichzeitig wurde die Herstellung von Spezialkautschukarten, wie peptisierter Kautschuk, Kautschuk mit hohem Modulus und geringer Hysteresis, untersucht. Im Gebiet der Latexverarbeitung wurde ein Gießverfahren von mit Trypsin behandeltem Latex sowie das Verstärkungsverfahren mit Hilfe von Resorcin-Formaldehydharzen entwickelt.

R. Houwink-Delft, **Füllstoffverstärkung im Lichte der Thixotropie:** Der Vortragende betrachtete Mischungen von Kautschuk mit verstärkenden Füllstoffen als thixotrope Systeme mit sehr langen Erholungszeiten. Insbesondere wurde die Thixotropie bei der einfachen Dehnung ausführlich diskutiert. — Ferner wurden Versuchsergebnisse beschrieben, die nach der sog. Delfter Strukturmethode erhalten wurden, wenn das vulkanisierte Material vor dem Stanzen der Prüfstäbchen vorgedehnt wurde, und zwar parallel oder senkrecht zur endgültigen Rißbildung. Es ergab sich, daß die Strukturfestigkeit stark von der Größe und Richtung der Vordehnung abhängt. Der Einfluß verschiedener Füllstoffe auf diesen „Zweirichtungseffekt" der Strukturfestigkeit wurde untersucht und die Ergebnisse theoretisch diskutiert.

R. Ecker-Leverkusen, **Die Dispergierung von Füllstoffen im Kautschuk:** Der Vortragende betrachtete das System Kautschuk/Füllstoff vom Standpunkt der Grenzflächenphysik. Es bestehen Parallelen mit der Absorption in Lösung. Das Lösungsmittel — Kautschuk — kann unverändert angenommen werden. Dagegen können der Dispergator, Aktivator oder auch der Vulkanisationsbeschleuniger verändert werden. — Bei der Betrachtung des Systems Kautschuk/Füllstoff/Aktivator ist zu beachten, daß sowohl ein Wirkungsoptimum in bezug auf den Füllstoffgehalt als auch in bezug auf den Einfluß des Aktivators bestehen kann. Für jedes dieser Optima müssen die Vulkanisationsbedingungen so gewählt werden, daß vergleichbare Vulkanisationsgrade vorliegen. Zur Charakterisierung von Füllstoffen und Aktivatoren ist es daher notwendig, sowohl das Wirkungsoptimum in bezug auf den Füllstoff als auch auf den Aktivator zu erfassen. Ein guter Aktivator muß sein Wirkungsoptimum bei niedriger Dosierung haben, sowie hohe Festigkeit, Strukturfestigkeit und niedrigen Abrieb erzielen. Folgende Substanzklassen wurden als wirksam gefunden: 1. organische Säuren, 2. deren Ammoniumsalze, 3. Säureamide, 4. Metallsalze organischer Säuren, 5. Di- und Aminoalkohole. — Anschließend wurde das allgemeine Eigenschaftsbild und die Entwicklungsmöglichkeit der hellen Verstärkerfüllstoffe im Vergleich zum Ruß eingehend an Hand umfangreichen Versuchsmaterials diskutiert.

A. Meyer-Neuburg, **Die Struktur und Feinheit natürlicher kieselsäurehaltiger Füllstoffe im Vergleich zu Kaolinen und Kreiden:** Der Vortragende befaßte sich eingehend mit dem mineralogischen Aufbau der natürlichen kieselsäurehaltigen Füllstoffe Silitin N, Silitin Z und Silikolloid, die artverwandt mit der bekannten Neuburger Kieselkreide sind und sich von dieser lediglich durch eine höhere Teilchenfeinheit unterscheiden. Im wesentlichen bestehen diese Füllstoffe aus 70—75% SiO_2 und 25—30% Kaolinit, wie durch Röntgenaufnahmen festgestellt wurde. Elektronenmikroskopisch konnte gezeigt werden, daß Kaolinit der Agglomerat-

bildner ist, während die SiO_2-Teilchen die Kaolinitblättchen voneinander trennen. Dadurch wird die wirksame Oberfläche des Kaolinits erhöht. Möglicherweise lassen sich dadurch die besonderen Effekte von Silitin und Silikolloid in Kautschukmischungen erklären. — Die Korngröße und Kornverteilung der Füllstoffe wurde eingehend an Hand umfangreicher Meßdaten diskutiert.

R. Meyer-Hamburg, **Titrometrische Untersuchungen an Füllstoffen:** Der Vortragende befaßte sich mit der praktischen Anwendung der titrimetrischen Absorptionsmethoden in der Gummi- und Füllstoffindustrie. Es wurden über einen längeren Zeitraum verschiedene absorptionsanalytische Kennzahlen von Füllstoffen bestimmt und die Beziehungen dieser Kennzahlen zum kautschuktechnologischen Verhalten geprüft. Die verwendeten Arbeitsvorschriften wurden angegeben. Die Jodzahl gibt an, wieviel Prozent des angebotenen Jods durch 0,5 g Ruß absorbiert werden. Die Säurezahl ist das Bindungsvermögen der hellen und schwarzen Füllstoffe für starke organische Basen. — Es wurde gezeigt, daß zwischen den auf diese Weise erhaltenen Resultaten und den kautschuktechnologischen Eigenschaften enge Beziehungen bestehen.

H. J. van Amerongen-Delft, **Der Einfluß von Füllstoffen auf die Gasdurchlässigkeit von Kautschuk:** Die geringe Gasdurchlässigkeit ist eine Eigenschaft von Kautschuk, auf der viele technische Anwendungen wie z. B. Luftschläuche beruhen. Eine Verbesserung derselben ist entweder durch Übergang auf synthetische Kautschuksorten, wie z. B. Butylkautschuk oder Neoprene, oder aber durch Einmischen bestimmter Füllstoffe möglich.

Der Vortragende beschrieb eine Meßmethode zur Bestimmung der Gasdurchlässigkeit von Kautschuk und diskutierte die damit erhaltenen Werte. Es wurde gezeigt, wie die Gasdurchlässigkeit mit der Diffusionsgeschwindigkeit und der Löslichkeit des Gases in Kautschuk zusammenhängt. Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß durch Einmischen plättchenförmiger Füllstoffe, wie z. B. Aluminium- oder Glimmerpulver, die Gasdurchlässigkeit beträchtlich vermindert werden kann. Eine Mischung von Naturkautschuk und Glimmerpulver zeigte bei 100° C etwa dieselbe H_2- und N_2-Absorption wie Butylkautschuk.

J. Kruse-Harburg, **Über Verteilungsstrukturen in Aktivruß-Vulkanisaten:** Es wurde über Versuche berichtet, die Unterschiede zweier gleich aufgebauter, jedoch auf verschiedene Weise (2 oder 3 Arbeitsgänge) hergestellten Laufflächenmischungen elektronen- und lichtmikroskopisch zu deuten. Die Mischungen ergaben verschiedene physikalische Werte, insbesondere waren Modul, Härte, Elastizität und spezifischer Widerstand verschieden.

Aus den gezeigten Stereoaufnahmen ging hervor, daß in beiden Vulkanisaten der Ruß wolkenförmig eingelagert ist, und zwar sind bei dem in zwei Arbeitsgängen hergestellten Vulkanisat (hart, wenig elastisch) zusammenhängende längliche Rußwolken erkennbar, während in dem in drei Arbeitsgängen hergestellten Vulkanisat (weicher, elastischer) kleine isolierte Rußwolken zu beobachten sind. Die gezeigten Aufnahmen stützen die bekannten Anschauungen vom netzartigen Aufbau des Ruß-Kautschuk-Gels.

C. Weichan-Berlin, **Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Rußen und hellen Verstärkerfüllstoffen:** An Hand zahlreicher elektronenmikroskopischer Aufnahmen wurde eine Übersicht über die Teilchengröße und Gestalt der wichtigsten in der Kautschukindustrie verwendeten Füllstoffe gegeben. Wesentlich für die elektronenmikroskopische Beurteilung ist das angewandte Präparierverfahren. Viele Autoren begnügen sich mit der Wiedergabe frei präparierter Teilchen und berücksichtigen die Verteilung des Füllstoffs im Kautschuk nicht. Aus diesen Gründen erfolgte die Auswertung bei der vorliegenden Arbeit nur an Präparaten, die ausnahmslos nach mehreren Methoden hergestellt wurden. Außerdem wurden zur Beurteilung der Verteilung in Kautschuk sehr dünne Gefrierschnitte von Kautschukmischungen hergestellt.

H. Meyer-Braunschweig, **Der Reifen auf dem Acker:** Die Bedeutung des Luftreifens in der Landwirtschaft geht daraus hervor, daß z. Zt. der Weltbestand an luftbereiften Ackerschleppern etwa 6 Mill. Stück beträgt. — Der Vortragende behandelte die Probleme des Ackerluftreifens, die völlig anders als beim Autoreifen liegen. Zum Unterschied von diesem ist auch die Unterlage verformbar. Auf Grund der niedrigen Geschwindigkeiten spielt aber die Erwärmung durch Dämpfung keine Rolle. — Die Vorgänge zwischen Reifen und Boden haben einen entscheidenden Einfluß auf den Rollwiderstand und Zugkraft. — Ziel der weiteren Arbeiten ist die Vertiefung der Grundlagenkenntnisse. Da die Ackerschlepper in Deutschland verhältnismäßig viel auf Straßen fahren und die Bodenbeschaffenheit sehr stark schwankt, wird man zu Kompromißlösungen gezwungen sein.

P. Kainradl-Wien, **Erwärmung und Zerstörung von Vulkanisaten bei dynamischer Beanspruchung:** Ausgehend von der allgemeinen Forderung der Mischungsentwicklung, Vulkanisate mit möglichst geringer Erwärmung bei dynamischer Beanspruchung herzustellen, wurde zunächst der Einfluß des Prüfkörpers sowie der Art der dynamischen Beanspruchung (konstante Deformation, Kraft oder Energie) untersucht. Die Messungen wurden am St. Joe-Flexometer durchgeführt. Ziel der Untersuchungen war die Klarstellung des Zusammenhangs der Lebensdauer bei der Zermürbungsprüfung mit der Wärmeentwicklung. Neben dieser Fragestellung wurde der Einfluß einiger für den Reifenbau interessanter Füllstoffe untersucht.

Je nach der Art der Beanspruchung ist die Reihung verschiedener Mischungen aus Naturkautschuk und Kunstkautschuk verschieden. Desgleichen ist die Abhängigkeit der dynamischen Eigenschaften von der Temperatur und der Größe der Beanspruchung bei verschiedenen Mischungen unterschiedlich. Daher ist die Reihung nicht nur von der Art, sondern auch von der Größe der Beanspruchung abhängig. Die Art der Zerstörung bei gleicher mechanischer Beanspruchung ist vom Mischungsaufbau abhängig. Naturkautschukmischungen mit Zinkweiß oder SRF-Rußen sowie alle synthetische Kautschukmischungen reißen vom Probezentrum aus auf. Naturkautschukmischungen mit Aktivrußen oder Aerosil werden thermisch abgebaut.

W. Kern-München, **Über den Abrieb von Kraftfahrzeugreifen:** Der Vortragende führte aus, daß zur Beurteilung des Abriebverhaltens eines Reifens neben den Abriebeigenschaften der Lauffläche, dem sog. „Qualitätsabrieb", auch die in der Grenzfläche zwischen Reifen und Straße stattfindende Reibarbeit beachtet werden muß. Es wurden einige Meßverfahren angeführt, die zur Bestimmung der Reibarbeit dienen können. Außerdem wurde auf verschiedene konstruktive Möglichkeiten hingewiesen, die die Reibarbeit wesentlich beeinflussen, wie z. B. Cordwinkel, Einfederung usw. Der Einfluß von äußeren Kräften (Umfangskräfte durch Drehungen) wurde diskutiert. Nach Angaben des Vortragenden ist es möglich, aus der Reibarbeit und dem Qualitätsabrieb auf den gesamten Reifenabrieb zu

schließen. Eine Verbesserung des Reifens muß daher nicht allein vom Standpunkt des Qualitätsabriebes gesehen werden, sondern es muß auch die Reibarbeit zwischen dem Reifenprofil und der Straße möglichst klein gehalten werden. In dieser Hinsicht sind noch wesentliche Verbesserungen möglich.

H. Stein-Fulda, **Untersuchungen der elektrostatischen Ladungsverhältnisse an Kraftfahrzeugbereifungen:** Für die Aufladungen im Reifen gibt es zwei Möglichkeiten der Spannungsentstehung, und zwar Berührungsspannungen (Straße:Protektor) und Walkspannungen (Decke:Schlauch). Der Vortragende berichtete über Versuche, Ursache der Spannungsentstehungen und Abhilfe zu finden. Die Messungen wurden auf dem Reifenprüfstand vorgenommen, da es schwierig ist, Potentialmessungen an Innendecke und Schlauch während der Fahrt vorzunehmen. Eine entsprechende Meßmethodik wurde entwickelt. — In der gewählten Versuchsanordnung konnten für die Berührungsspannung zwischen Protektor und Stahltrommel Spannungen von über 4000 Volt gemessen werden. Die maximale Walkspannung wurde bei dem System leitfähige Decke/normaler Schlauch mit über 3000—4000 Volt bestimmt. Für eine befriedigende Lösung des Problems der statischen Aufladung bei Fahrzeugen ist es nötig, daß keine hohen Protektor- und Walkspannungen entwickelt werden. Beide Forderungen wurden durch den Einsatz leitfähiger Schläuche erfüllt.

E. Pieper-Wuppertal, **Technische Zellulose-Reyon für die Gummiindustrie:** Die Verwendung von Viskose-Kunstseide wurde vor ca. 25 Jahren von der Kautschukindustrie erstmalig geprüft. Eine technische Lösung der dabei auftretenden Probleme, wie z. B. Festigkeit, Dehnung, Haftung auf Kautschuk usw., wurde jedoch erst später gefunden. — Der Vortragende ging in seinen Ausführungen auf verschiedene wichtige Fragen, wie Herstellung und Qualität, Avivage, Präparierung und Prüfmethoden, genauer ein. Die verschiedenen statischen und dynamischen Prüfteste wurden kritisch diskutiert. Nach den bisherigen Erfahrungen ist es aber immer noch nicht möglich, aus Laboratoriumsversuchen genaue Rückschlüsse auf das Verhalten im Reifen zu ziehen. Der Reifenbauer schließt an den Prüfstandsversuch einen Straßenversuch an. Diese Prüfungen, insbesondere der Straßenversuch, nehmen jedoch sehr lange Zeit in Anspruch.

K. Jehle-Bobingen, **Über Entwicklung und Einsatz von Perlon für Reifen und andere Gummiwaren:** Der Vortragende streifte zunächst die Entwicklung der Einlagematerialien auf dem Reifensektor bis zum heutigen Stand der Technik. Die Eigenschaften der vollsynthetischen Fasern, wie Nylon und Perlon, veranlaßten den Reifenkonstrukteur, sich bald mit diesen Materialien zu beschäftigen. Die Arbeiten wurden parallel in USA und Deutschland durchgeführt.

Die Prüfung der verschiedenen Rohmaterialien wurde sowohl unter statischen als auch besonders unter dynamischen Bedingungen durchgeführt, da diese über das Verhalten des Materials unter den Bedingungen, die im Reifen herrschen, mehr aussagen. — Der Vortragende glaubt, daß es sich auf Grund der bisher gewonnenen Erkenntnisse lohnt, intensive Versuche mit Perlon durchzuführen. Ob später andere vollsynthetische Faserstoffe wie z. B. Terylene dem Nylon oder Perlon Konkurrenz machen werden, hängt insbesondere auch von der preislichen Entwicklung dieser Stoffe ab.

M. Studebaker-Akron/USA, **Neues aus der Kolloid-Chemie des Gasrußes und über seine Verstärkerwirkung im Kautschuk.** Sämtliche in der Kautschukindustrie verwendeten Ruße haben einen Teilchendurchmesser unter 1 μ. Die wichtigsten Bestandteile außer Kohlenstoff sind beim Ruß noch Sauerstoff und Wasserstoff. Viele Eigenschaften können aus dem Verhältnis von Wasserstoff und Sauerstoff zu Kohlenstoff abgeleitet werden. Der Sauerstoffgehalt hängt stark mit dem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, dem p_H eines wäßrigen Extraktes, der Elektrolytabsorption, der Feuchtigkeitsabsorption sowie der Benetzbarkeit in Wasser und der Dispergierbarkeit in polaren Füllstoffen zusammen. — Der Wasserstoffgehalt hat ebenfalls einen deutlichen Einfluß auf das physikalisch-chemische Verhalten des Rußes. Der Vortragende glaubt, daß die Zugehörigkeit eines Channel-Rußes zu einer bestimmten Rußtype durch seinen Wasserstoffgehalt vollständig bestimmt wird.

Anschließend beschäftigte sich der Vortragende mit dem Verstärkungsproblem. Hierfür sind zwei physikalische Kräfte maßgebend, und zwar die Kräfte zwischen den Rußpartikelchen und die Kräfte zwischen Ruß und Kautschuk. Die Anwesenheit chemischer Kräfte zwischen Ruß und Kautschuk ist fraglich. Es wurde ein Reaktionsmechanismus angegeben, der den Anstieg des Modulus durch aktiven Gasruß erklärt.

G. Kickstein-München, **Elektrische Messungen an Kautschuk-Ruß-Systemen:** Am System Naturkautschuk/Aktivruß wurde die Beeinflussung der elektrischen Werte durch die Verteilung des Rußes diskutiert. Der Zusammenhang des Nachwirkungseffektes mit der Rußverteilung wurde gezeigt. Aus der Deutung der dielektrischen Nachwirkung ergibt sich für das System Naturkautschuk/Ruß ein elektrisches Ersatzschaltbild aus Widerständen und Kondensatoren. Die DK wurde durch Messung der Kippschwingungen bestimmt. Die Unterschiede zur Messung mit Sinuswechselspannung wurden besprochen und die Messung von spezifischem Widerstand und DK unter mechanischer Spannung vor und nach Temperaturbehandlung diskutiert. — Es wurde gefunden, daß Mischungen mit niedriger DK und sehr hohem Gleichstromwert fast ausnahmslos im Vulkanisat niedrige Moduluswerte ergaben.

Th. Baader-Isernhagen, **Das Mooney-Viscometer:** Nach einleitenden Angaben über das Mooney-Viscometer wurden die Prüfbedingungen sowie Vor- und Nachteile des Geräts in prüftechnischer und prinzipieller Hinsicht eingehend diskutiert. An Hand eines umfangreichen Versuchsmaterials kam der Vortragende zu dem Schluß, daß das Defo-Gerät universeller anwendbar, genauer und zeitsparender arbeitet. Vor allem stellt die Messung der Defo-Elastizität eine Meßgröße dar, die für die Beurteilung der Verarbeitbarkeit einer Mischung von entscheidender Wichtigkeit ist. Eine entsprechende Messung am Mooney-Gerät wird kaum mit ausreichender Genauigkeit zu erzielen sein und befindet sich nach Ansicht des Vortragenden noch ziemlich am Anfang der Entwicklung.

Auch ist es auf Grund langjähriger Erfahrung als sicher anzunehmen, daß die am Defo-Gerät gemessenen Größen zur Beurteilung der Verarbeitbarkeit voll ausreichen und keine Veranlassung vorliegt, noch zusätzlich andere Materialeigenschaften, wie Viskosität oder Fließbarkeit, zu messen.

H. Bannasch-Leverkusen, **Vergleichende Messungen mit Plastometern:** Der Wichtigkeit der Plastizitätsmessung in der Gummiindustrie entsprechend sind verschiedenartige Plastometer im Gebrauch, Der Vortragende befaßte sich mit den Beziehungen der mit den verschiedenen Geräten erhaltenen Werte zueinander.

Zunächst wurden die wichtigsten Plastometer-Typen beschrieben. Es sind dies im einzelnen das Shore-Härte-

Gerät mit Spezialnadel, das Gerät nach Marzetti, das Williams-Plastometer sowie ein nach Leverkusener Vorschlägen abgewandeltes Williams-Gerät, der Scott-Plastizitätsprüfer, das Hoekstra-Plastometer, das Defo-Gerät, eine in Leverkusen entwickelte Abart des Defo-Gerätes und das Mooney-Viskosimeter. Die Vor- und Nachteile sowie die wesentlichen Merkmale jedes Gerätes wurden diskutiert. Nach Ansicht des Vortragenden ist dem Defo-Gerät eine Überlegenheit gegenüber den anderen Plastizitätsmeßgeräten einzuräumen.

J. Kruse-Harburg, **Einige Beispiele für die mikroskopische Untersuchung des Zerreißvorganges:** Um während des Dehnens von Kautschuk abbildbare Vorgänge zu erhalten, muß dieser Zusätze, wie z. B. Füllstoffe, Regenerat oder Faktis, enthalten. — Es wurde ein Präparierungsverfahren entwickelt, um Mikrotomschnitte bei definierter Dehnung mikrophotographieren zu können. Das Deformationsverhalten von Aktivruß-Vulkanisaten wurde an einer Lauffläche-Mischung studiert, die zweimal auf verschiedene Weise hergestellt wurde. Das Studium der dabei auftretenden „Ruß-Wolken" läßt Rückschlüsse auf das mechanische Verhalten von Ruß-Kautschuk-Gelen zu. Zur Auswertung ist aber die gleichzeitige Berücksichtigung des physikalischen und chemischen Untersuchungsbefundes notwendig.

W. Scheele und Ch. Gensch-Hannover, **Über die quantitative Bestimmung von Kautschuk-Hilfsstoffen:** Zur Bestimmung der Kautschuk-Hilfsstoffe sind verschiedenste Analysenverfahren, in neuerer Zeit auch UV-, U-Rot- und Infrarot-Absorption sowie polarographische und chromatographische Arbeitsverfahren, benutzt worden. — Die Vortragenden beschäftigten sich mit der direkten Titration der im Lösungsmittelextrakt vorliegenden Stoffe. Hierfür sind potentiometrische und insbesondere konduktometrische Titrationen geeignet. Im einzelnen befaßten sich die Vortragenden mit der konduktometrischen Bestimmung von Dithiocarbamaten mit Säuren bzw. mit Jod sowie mit der Bestimmung von Tetramethylthiuramdisulfid mit Kupfersulfat in Anwesenheit von Hydrochinon. Merkaptobenzothiazol kann sowohl mit NaOH als auch Jodlösung bestimmt werden. Es können auch verschiedene Stoffe nebeneinander, wie z. B. Merkaptobenzothiazol neben Carbaminat, bestimmt werden.

M. van den Tempel-Delft, **Latex-Prüfverfahren:** Die natürlichen Variationen des Latex, die von vielen Faktoren abhängig sind und mit der Jahreszeit, der Gewinnung, der Bodenart und der Behandlung des Latex vor und während der Ernte schwanken, sind vom Standpunkt des Verbrauchers unerwünscht. Ziel der Latexlieferanten ist es daher, einen möglichst gleichbleibenden Latex zu liefern. Dazu ist es notwendig, die Eigenschaften, die für die Verarbeitung wichtig sind, zu kennen und zu messen. Die im Handel üblichen Angaben, wie z. B. Ammoniakgehalt usw., erlauben keine Aussagen über die praktische Verarbeitbarkeit. Dazu braucht man Prüfungen der Stabilität, wie sie in letzter Zeit ausgearbeitet wurden. — An Stabilitätsprüfungen wurden die mechanische Stabilität, die KOH-Zahl und die ZnO-Empfindlichkeit beschrieben. Für das Schaum-Latex-Verfahren ist die Schaumstabilität, die Fähigkeit zu Schaumbildung sowie die Stabilität der Kautschukteilchen maßgebend.

S. Kießkalt-Aachen, **Mechanische und thermische Vorgänge bei der Verformung kautschukplastischer Mischungen:** Bei der Verarbeitung von Thermoplasten haben sich die kontinuierlich arbeitenden Schneckenmaschinen für Mischen, Kneten und Gelieren weitgehend durchgesetzt. Der Verwendung dieser Maschinen für Kautschukmischungen wie z. B. Reifenmischungen stehen aber konstruktive Schwierigkeiten entgegen, da sich bei der Verarbeitung dieser harten und zähen Mischungen im Innern der Gänge rasch steigende Drücke ergeben.

Die bisher gewonnenen Erfahrungen lehren, daß zur Lösung der bei der Verarbeitung von Kautschukmischungen in Knetpumpen auftretenden Probleme zunächst Entwicklungen im Sinne einer Grundlagenforschung erforderlich sind. Es müssen an Modellversuchen die Bewegungsgesetze im Walzenspalt in Abhängigkeit von der Drehzahl bzw. der Umfangsgeschwindigkeit, Drehzahldifferenz, Durchmesser, Spaltweite und Härte studiert werden. Erst daraus können die konstruktiven Hinweise für die Entwicklung stetig arbeitender Maschinen abgeleitet werden.

R. Ecker-Leverkusen, **Dynamische Dämpfung und E-Modul im kautschukelastischen Bereich:** Der Vortragende beschrieb eine neue Art der dynamischen Dämpfungsprüfung, die zum Unterschied von den bisherigen Prüfungen mit zum Teil sehr stark vorgedehnten Prüfkörpern arbeitet. Es wurde ein Gerät beschrieben, das es gestattet, das gesamtelastische Verhalten von Hochpolymeren unter verschiedenen Vorspannungen in einem weiten Temperaturbereich zu studieren. An Beispielen von gefüllten und ungefüllten Naturkautschuk- und Kunstkautschuk-Vulkanisaten sowie an Kunststoffen wurde das Kristallisationsverhalten, die verstärkenden Eigenschaften von Füllstoffen, die Einflüsse der Polymerisation, der Beschleuniger und verschiedener Aktivatoren studiert. Besonders bemerkenswert sind die Ergebnisse an Neoprene, Vulkollan und Siliconkautschuk. Durch Dämpfungsmessungen konnte ebenfalls gezeigt werden, wie der Weichmacher das thermische, mechanische und elastische Verhalten von Polyvinylchlorid verändert.

H. Fröhlich-Hannover, **Kalander-Problematik:** Die Fortschritte im Kalanderbau, die in den letzten Jahren erreicht wurden, ermöglichten das Ziehen feinster Platten und Folien von höchster Genauigkeit bei sehr hohen Arbeitsgeschwindigkeiten sowie ein entsprechendes Belegen von Geweben. Diese Fortschritte wurden aber nur durch Übergang auf eine sehr schwere Bauweise ermöglicht. Insbesondere der Durchmesser der Kalanderwalze mußte zur Steigerung der Genauigkeit gesteigert werden; dadurch wurde aber auch der Preis wesentlich erhöht. — Anschließend diskutierte der Verfasser die Werkstoff-Frage für Kalanderwalzen. Ein idealer Werkstoff konnte bisher noch nicht gefunden werden. Sowohl der Kokillenhartguß als auch die geschmiedete Stahlwalze haben ihre Vor- und Nachteile. — Eine Entwicklung der letzten Jahre ist der Z-Kalander, mit dem bisher schon ganz hervorragende Produktionsleistungen erzielt wurden. Endgültiges über seine Bewährung kann jedoch noch nicht ausgesagt werden.

R. Wannow-München, **Pneumatische Meß- und Steuergeräte:** Pneumatische Meß- und Steuergeräte kommen überall dort zur Anwendung, wo die Erstellung teurerer Meßgeräte nicht mehr wirtschaftlich wäre. Der Vortragende beschrieb ausführlich die Konstruktion und Arbeitsweise von Walzendruck-Meßgeräten, Plattenstärkemessern und pneumatischen Steuerungen. Die bisher erzielten Ergebnisse lassen erwarten, daß sich noch eine Reihe neuer Anwendungsgebiete für diese Art der Meß- und Regeltechnik finden werden.

Patentbericht

Adsorption

Von Bruno Waeser (Elmshorn bei Hamburg)

(Eingegangen am 17. Mai 1953)

Vor kurzem war in dieser Zeitschrift (1) das Gebiet der Ionenaustauscher an Hand von Patenten und technischen Arbeiten behandelt worden. Diesem Beitrag mag jetzt ein ähnlicher über die Adsorption folgen. Der Umfang des Stoffes ist allerdings derartig groß, daß eingehender im wesentlichen nur die technischen Veröffentlichungen bzw. Patente etwa der letzten 10 Jahre berücksichtigt werden können, wobei zugleich auf einen späteren Bericht über Absorption hingewiesen sein mag.

Technische Grundlagenforschung und Berichte

Außer den umfassenden Fortschrittsberichten von A. B. Ray (2), R. L. Harris (3), H. C. Carlson (4) und den einschlägigen Vorträgen vor der Bunsen-Gesellschaft 1952 (5) seien die Ausführungen erwähnt, die H. Miessner (6) der Entwicklung der Adsorptionsverfahren (Hypersorption) in den USA gewidmet hat, bzw. die von M. M. Dubinin (7) über den Stand dieser Forschungen überhaupt gegeben wurden.

Die auch technisch bemerkenswerten Untersuchungen von E. Weitz (8) über die Adsorptionen an oberflächenaktiven Stoffen, von G. Hesse und O. Sauter (9) über die p_H-Messungen an Adsorptionsmitteln und von R. Haul (10) über Beweglichkeit adsorbierter Molekeln seien hier auch erwähnt. Ferner ist die Arbeit von H. Braidy (11) über Eigenschaften und Anwendungen poröser Träger zu nennen. Den Sonderfall der selektiven Adsorption von Kohlenwasserstoffen betrachten A. E. Hirschler mit S. Amon (12) und G. Spengler mit K. Krenkler (13). Die Anwendung von Adsorptionsverfahren unter Kälte und Druck auf Gewinnung von Äthylen aus Kokereigas bespricht S. Kiesskalt (14). Der Beitrag von Ch. L. Thomas (15) über die Chemie der Krack-Kontakte betrifft eines der wesentlichsten Anwendungsgebiete von oberflächenaktiven Massen. Dabei ist bemerkenswert, daß G. C. A. Schuit (16) die Adsorptionsforschung als ein gutes Verfahren zur Bestimmung der Struktur von Katalysatoren bezeichnet. Die Bedeutung der Adsorption von Gasblasen für die Schaumflotation erörtert S. Wrobel (17).

In physikochemischer Beziehung ist auf Veröffentlichungen von L. White jun. mit Ch. Schneider (18) über die Adsorption aus Gemischen von Sauerstoff mit Stickstoff bzw. Argon durch Chromoxyd- bzw. Kieselsäure-Gel bei −185,6° bzw. 0° C, von K. J. Laidler (19) über die Adsorptionskinetik, von T. L. Hill (20) über die statistische Mechanik der Adsorption und von A. v. Antropoff (21) über die Adsorption bei kleinsten bis höchsten Drucken zu verweisen. W. R. Innes (22) berichtet über die Messung von Adsorption, Oberflächengröße oder Porenvolumen und F. P. Bowden mit W. R. Throssell (23) über die Wasserdampf-Adsorption an festen Oberflächen bzw. E. O. Wiig und mit A. J. Johula (24a) speziell über die an Aktivkohle, die nach A. Godel (24b) mit Vorteil im „fließenden" Bett erzeugt werden soll.

R. C. Merrill (25) stellt aktive Kieselsäure-Sole für die Wasserreinigung her, und B. Waeser (26) zitiert in einem Vortrag (München 1949) die Genfer Dr.-Dissertation von B. Sguaitamatti (1941) über die Adsorption von Stickoxyden an Aktivkieselsäure sowie von A. Lachmann (1942) über die Oxydation von Schwefeldioxyd an Aktivkieselsäure, die Ausblicke auf eine Beschleunigung des alten Stickoxydverfahrens der Schwefelsäureherstellung eröffnen.

Gewinnung und Eigenschaften der aktivsten Formen des Aluminiumoxyds bzw. Bauxits bilden den Gegenstand vieler Arbeiten (27), über die der Verfasser schon vor einiger Zeit in anderem Zusammenhang (28) referiert hat. Auf den allgemeinen Überblick von A. F. Williams (29), die Arbeit von H. Grasshof (30) über die Adsorption anorganischer Ionen an alkalifreie Aktivtonerde, die Untersuchung von J. D'Ans, G. Heinrich und D. Jänchen (31) über die Bindung von Schwermetallsalzen an chromatographisch wirksames Aluminiumoxyd und die von M. Prettre (32) über die thermische Zersetzung von Aluminiumoxydhydraten ist ausdrücklich aufmerksam zu machen.

Die große Bedeutung, die spez. den aktiven Formen von Bauxit, Tonerde, Magnesia und Kieselsäure als Katalysatoren der Erdölindustrie oder der Aktivkohle für die Gasreinigung usw. zukommt, steigt weiter, weil diese oberflächenaktiven Substanzen außerdem bei der Luft- bzw. Gastrocknung (33) oder den Klimaanlagen und der Luftkonditionierung Anwendung gefunden haben und darüber hinaus weitere Sonderanwendungsgebiete erobern. Wenn auch auf den Großölfeldern der USA die elektrostatische Methode bei der Entsalzung bzw. Entwässerung von Rohölen gegenüber Zentrifugierung oder Filtrierung nach Zusatz von Fullererde oder dgl. vorzuherrschen scheint, (34), so öffnen sich doch z. B. in der Schwefelkohlenstoff-Herstellung aus Methan und Schwefeldampf über Aktivkieselsäure (35), in der Verringerung der Ölbehälterkorrosion um 80% durch Lufttrocknung (36) oder der Trockengasentschwefelung über Tonerde (37) wichtige neue Ausblicke. Auch auf die Kohlenwasserstoffaufarbeitung nach dem Arosorbverfahren (38) sei hier aufmerksam gemacht.

Abgesehen von den betreffenden Teilen aus dem Handbuch Gmelin, aus der Encyclopedia of Chemical Technology von R. E. Kirk - D. F. Othmer und aus der Chem. Technologie von K. Winnacker - E. Weingaertner (39) ist insbesondere der Abschnitt „Adsorption" aus J. H. Perry, Chemical Engineers' Handbook (40) und eine Reihe von Spezialwerken (41) anzuziehen, die die älteren Buchveröffentlichungen von O. Kausch (Aktivkohle) und F. Krczil/Kainer (Aktive Tonerde) gewissermaßen fortsetzen. —

F. Fahnoe, E. E. Lindroos und R. J. Abelson (42) berichten über ein interessantes Aerosolabbauverfahren. Da nämlich Zyklone, Skrubber und ähnliche Apparaturen bei Teilchengrößen unterhalb 2μ unwirksam bleiben, wird die Agglomeriermöglichkeit durch Dampf und adiabatische Kondensation, Zusatz hygroskopischer organischer Dämpfe (Äthylenglykol) vor Dampfzuleitung und Kondensation, Einsprühen von Wasser, Ultraschall bzw. durch Kombination solcher Methoden untersucht. Ein Aerosol von 0,8 μ läßt sich mit 95—99,8% Ausbeute zu Teilchen von 2μ zusammenballen (bei 0,3μ nur 60% Ausbeute).

Deutsche Patente

Im Anschluß an die amtliche Klasseneinteilung sind hierunter insbesondere und auswahlweise einige Patente aus 12 i 33 (A-Kohle), 12 i 38/03 (Aktivkieselsäure), 12 m 5 und 6 (Aktivtonerde) und ferner aus 26 b — 44/20 (Aufsaugemassen für gelöstes Acetylen), 26 d — 13/10 (Leuchtgasreinigung) sowie 12 e — 3/02 (Wiederbelebung, Gasfilter) zusammengestellt. Was die Herstellung von Aktiv-Magnesia (Magnesol, Remosil usw.) anbelangt, so sei auf das Buch von C. L. Mantell, Adsorption (43), rückverwiesen.

Die DRP 231 und 238, beide von 1877, sind Vorbilder vieler weiterer Schutzrechte über Apparaturen zum Waschen bzw. Glühen von Knochenkohlen. Zur Fabrikation von A-Kohle geht man nach DRP 307/1877 von Lederabfällen aus, die unter Druck mit Natronlauge und u. U. Monocalciumphosphat digeriert und dann kalziniert werden. Im DRP 55 922/1890 wird vorgeschlagen, Koks mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien zu schmelzen und ihn dann mit Wasser und Säuren zu waschen. Das DRP 66 804/1891 will einen ähnlichen Effekt durch Anfeuchten von Graphit mit konz. Salpetersäure, Glühen und Abschlämmen erreichen. Der Erfinder des DRP 98 008/1896 beobachtet das Entstehen leitender Niederschläge aus oberflächenaktiven Glanzkohlen bei Elektrolyse wäßriger Lösungen an Kohlenanoden. Diese Niederschläge sind vermutlich identisch mit jenen, die der Verfasser vorliegender Arbeit 1910 bei der elektrolytischen Darstellung von Chloroform (44) an Platinelektroden erhalten hat. Die Holzdestillation in Faserrichtung kann gemäß DRP 136 792/1901 zur Bildung von A-Kohle ausgenutzt werden. Das DRP 168 034/1904 will Knochen in Schwefeldioxydgas verkohlen. Nach DRP 213 828/1907 (s. a. 250 741/1911) wird erdige Braunkohle mit Kaolin unter Luftabschluß destilliert, wobei feinste Verteilung zweckmäßig ist (DRP 239 760/1910). Die Rohkohle soll jedoch, wie das DRP 248 571 (1911) ausführt, zunächst mit Ammoniak oder Alkali und dann mit Säure vorbehandelt werden. Im DRP 251 691/1910 ist angegeben, zellulosehaltige Stoffe der trocknen Destillation zu unterwerfen. Die Anwesenheit von Chlor ist bei solchen oder ähnlichen Prozessen günstig (DRP 252 640/1912). Das DRP 255 348/1911 stellt das Glühen von Trägern in kohlenstoffhaltigen Destillationsgasen unter Schutz. Das DRP 267 346/1912 will alkalisch vorbehandelten Torf nach dem Trocknen unter Luftabschluß erhitzen. Das Verfahren des DRP 267 443/1912 geht von Hausmüll aus, während es das DRP 275 973/1913 für günstig hält, vegetabilische Stoffe mit Calcium- oder Magnesiumchlorid zu glühen. Nach DRP 277 945/1913 sind See- oder Süßwasserfische vorzügliche Rohstoffe.

Das DRP 290 656/1914 des damaligen Österr. Vereins für Chemische und Metallurgische Produktion in Aussig (Elbe) eröffnet die Reihe der zahlreichen Patente dieser Firma, die in erster Linie die Mitverwendung von Zinkchlorid beim Verkohlen betreffen (DRP 479 828/1928, 485 825/1925, 486 108/1928, 491 971/1929, 507 524/1925, 737 803/1940).

Nach DRP 305 895/1913 dient Fäkalschlamm und nach DRP 307 053/1918 bzw. 350 260/1920 alkalisch vorbehandelte Braunkohle als Rohstoff.

Unter den zahlreichen Patenten der Firmen der ehemaligen I. G. sei das DRP 307 761/1917 erwähnt, das die Adsorptionsfähigkeit der gemäß DRP 290 656 (s.o.) gewonnenen A-Kohle durch Erhitzen auf etwa 400° C erhöht. Das DRP 338 852/1919 benutzt als Zuschlag beim Verkohlen flüchtige Chloride (AI, NH_4) außer $ZnCl_2$. Die Entzündungsfähigkeit wird durch Zusatz von 0,5% Phosphorsäure herabgesetzt (DRP 374 208/1921). Nach DRP 378 805/1922 wird Braunkohlen- oder Torfmehl vor der Verkohlung zu Fäden gepreßt.

Rückstände der Holzverzuckerung empfehlen die DRP 309 155/1917 und 330 942/1919 als Rohstoffe. Das DRP 309 221/1917 will Holzabfälle alkalisch bei hellster Rotglut verarbeiten. Die DRP 310 021 -2, 310 622, sämtlich von 1918, beziehen sich auf einen ähnlichen Prozeß, der von alkalisch vorbehandelten, mineralischen Kohlen bei Rotglut im Wasserdampfstrom ausgeht. Auch das DRP 315 392/1916 verarbeitet Holzkohle im Dampfstrom. An sonstigen Ausgangsmaterialien finden sich im DRP 337 060/1917 Ölschiefer, im DRP 340 031/1920 Ölfilterpreßrückstände, im DRP 347 695/1920 allgemein organische Stoffe mit Säuren, im DRP 352 127/1921 und 376 271/1916 Sulfitablauge sowie im DRP 375 307/1918 Diatomit mit organischen Zuschlägen genannt. Verkohlungsmittel sind gemäß DRP 371 691/1920, 408 926/1922, 482 175/1925 bzw. 570 590/1931 u. a. auch Phosphorsäure, gemäß DRP 389 561/1921 Ameisen- oder Oxalsäure, gemäß DRP 400 461/1921 lösliche Sulfate, gemäß DRP 405 312/1920 Nitrate der Alkalien oder des Ammoniums, gemäß DRP 405 377/1922 Kaliumacetat, gemäß DRP 407 368/1923 Calciumchloridlauge und gemäß DRP 425 261/1922 Alkalibisulfate oberhalb 600° C.

Auf Mischprodukte aus A-Kohle mit Aktivkieselsäure (z. B. aus zugemischter Wasserglaslösung mit Salzsäure oder HCl-Gas, dann Trocknen bei 300° C) beziehen sich die DRP 375 658/1921, 411 953/1923 und 523 668/1927 sowie ferner die DRP 453 972/1925 und 466 358/482 348, beide von 1926, die kieselsäurehaltige A-Kohle glühen wollen.

Als verfahrenstechnische Maßnahme ist die Zwischenschaltung von Trennungsvorgängen (DRP 386 519/1922) oder von Waschungen (DRP 389 982/1920) bei sonst normaler Verarbeitung interessant. Holzmehl, Torf oder dgl. soll vorgepreßt oder mit plastischen Breien vorgeformt (ERP 407 406/1922, 410 410/1923, 504 636/1925) und Lignit 12 Stunden nichtoxydierend ausgeglüht werden (DRP 413 821/1922). Das DRP 425 702/1924 stellt die Verarbeitung von Kork oder Stroh mit Sulfitablauge, das DRP 430 031/1923 die von Melasse mit Trebergemischen und das DRP 433 524/1923 die von Kohle mit hydrierten Naphthalinen unter Schutz. Apparatureinzelheiten bzw. Wiederbelebungsmaßnahmen betreffen die DRP 412 508/1922, 438 817/1923 und viele andere mehr. Blutserum will das DRP 440 769/1925 mit Ammonsulfat und Sägemehl das DRP 458 949/1925 mit Magnesiumcarbonat verkohlen.

In Anknüpfung an das oben angeführte DRP 290 656 geht die Metallgesellschaft-Lurgi nach Angabe im DRP 448 035/1924 besonders von harten Hölzern, Kokosnuß- bzw. Walnußschalen oder dgl. aus und hat sich im DRP 455 798/1924 besondere Reinigungsmaßnahmen schützen lassen.

Bei der Einwirkung organischer Chloride (CCl_4) auf Metalle (Zn) bei 200° C soll nach DRP 460 697/1927 neben Zinkchlorid A-Kohle anfallen. Die DRP 461 884, 468 212, 512 798, sämtlich von 1923, verwenden Alkalisulfide als Zuschläge für kohlenstoffhaltige Massen. Das DRP 477 372/1922 kombiniert Alkali- und Säurevorbehandlung. Das DRP 478 945/1926 verkohlt Sulfonsäuren mit Alkali, und das DRP 482 173/1926 reinigt A-Kohle elektrolytisch. Als weitere günstige Ausgangs-Grundstoffe erwähnt das DRP 482 412/1927 Rückstände der Kohlehydrierung, das DRP 486 076/1921 (s. a. 517 966/1923) alkalische Humuskohlenauszüge, das DRP 487026/1927 Kohlehydrate mit Schwefelsäure sowie das DRP 502 040/1926 sich mit Natriumoxyd selbsterhitzende kohlenstoffhaltige Massen. In den DRP 482 174/1927, 489 633 und 490 399, beide von 1928, wird empfohlen, Holz mit Rhodanverbindungen zu imprägnieren, während das DRP 492 227/1927 Holz im Zustand der Weißfäule einsetzen will. Das DRP 516 881/1928

bezieht sich auf das Nachaktivieren von Flugaschen und das DRP 517 316/1926 allgemein auf die Aktivierung durch Wasserdampf und Kohlensäure. Das DRP 520381/1929 wählt Schwelkoks und das DRP 553 235/1930 Rohlignin als Ausgangspunkt. Zweckmäßige Zuschläge bilden dem DRP 529 804/1930 zufolge Ätzkalk bzw. dem DRP 543 674/1931 zufolge Metallverbindungen. Das DRP 568 400/1929 läßt von außen her Aktivierungsgase einwirken, deren Führung den Inhalt der DRP 642 707/1932 und 665 509/1935 bildet. Auch die an sich bekannte Zersetzung von CO bei 300°—350° C über Ni soll zur Bildung von A-Kohle Veranlassung geben (DRP 570 028/1928). Nach DRP 580 198/1930 wird A-Kohle durch Behandlung mit Säure bei 3—5 atü (200—300°C) feiner kolloid. Die vielfach benutzte Zinkchloridlösung soll nach DRP 684 774/1934 durch Vorwärmung auf 200—240° C ausgiebiger gemacht werden. Im DRP 686 848/1935 wird das Anpasten harter Schalen, im DRP 704 292/1939 die Wasserdampfaktivierung, im DRP 712 081/1934 die Teerverarbeitung, im DRP 719 168/1939 die Mitbenutzung von Ammoniumrhodanid, im DRP 742 499/1941 die Verwendung von Zellstoffablauge und endlich im DRP 767 623/1940 die Verknüpfung einer kombinierten Vorbehandlung durch Säure oder dgl. bzw. einer Teilverkohlung bei 120—200° C und einer Trocknung mit der eigentlichen Aktivierungsverkohlung bei 400—1000°C schutzbeansprucht. Die DRP 741 851/1940 und 742 575/1942 beziehen sich auf das Trocknen und Kühlen von A-Kohle im Kreislauf.

Von den DBP sind namentlich 800 862/1948 über die Behandlung von Kohlesuspensionen mit Ultraschall, 802 513/1949 über Erdöl- bzw. Gasverarbeitung in Gegenwart von Kieselerde, 803 653/1950 über Einwirkung von nitrosen Gasen auf Holz, Lignin usw., 819 850/1949 über Wasserdampfbehandlung und 820 892/1950 über Gastrocknung an aktiven, z. B. mit Calciumchlorid beladenen Holzkohlen zu nennen. Auf spezielle Fragen der Aktivierungsgasführung erstrecken sich die DRP 831 544, 840 989, beide von 1948, und 846 996/1950. Gemäß DBP 839 348/1950 wird fusitreiche Steinkohle bei hoher Temperatur entgast.

Das DBP 871 145/1939 der Metallgesellschaft bringt eine Reihe von Fabrikationseinzelheiten, während sich ihre DBP 822 242/1949 auf Gasadsorptionsverfahren, 831 093/1948 auf die Trennung von Adsorptionsmittelströmen, 832 601/1950 auf die Entfernung von Geruchsstoffen aus Luft durch Adsorptionsmittelschichten und 834 090/1950 auf die Einstellung der richtigen Mengenverhältnisse zwischen Ad- und Desorptionsmitteln beziehen, um dadurch deren etwaige schädigende Wirkungen auf A-Kohle, Aktivkieselsäure oder dgl. auszuschließen. —

Das DBP 832 142/1949 unterscheidet allgemein bei der Gasabtrennung aus Gemischen verschiedene Adsorptions-, Kühl- und Fraktionierzonen, und in den DBP 833 797 bzw. 838 137, beide von 1949, werden u. a. kontinuierliche Adsorptionskolonnen beschrieben. — Die Gasgemischzerlegung und Reinigung durch Adsorption und Kühlung bildet den Gegenstand der DBP 843 705/1950, 845 494/1943, 846 095/1950 und 883 743/1951. —

Die vorstehend zitierten DBP, denen unten noch weitere aus 12 e — 3/02 folgen werden, sollen in das Gebiet der Aktivkieselsäure überleiten, aus dem wiederum nur ein Ausschnitt gegeben werden kann. Nach DRP 279 075/1914 wird Wasserglaslösung mit Formaldehyd oder Phenol zersetzt. Das DRP 402 519/1923 trocknet das Gel bis auf etwa 90%. In den DRP 428 041/1924 und 466 439, 469 653, beide von 1927, schlägt die I. G. u. a. vor, die Kieselsäuregallerte vor dem allmählichen Trocknen einer mechanischen Behandlung zu unterwerfen. Nach DRP 432 418/1925 (478 312/1927) entstehen geformte Gele aus der Gallerte mit Kolloidkieselsäurelösung unter Homogenisieren. Das DRP 467 464/1925 trocknet das Gel in 2 Stufen. Eine Vortrocknung ist nach DRP 469 470/1924 besonders zweckmäßig. Gemäß DRP 471 255/1927 trocknet man das Hydrogel mittels verflüssigten Ammoniaks. Das DRP 477 101/1925 setzt Silikat mit Säure in 2 Arbeitsstufen um. Nach DRP 482 176/1925 wird Wasserglaslösung von 1,1—1,3 Dichte unter Rühren bei 35 bis 80° C mit 10 proz. Salzsäure gefällt. Das DRP 490 246/1925 trocknet oberhalb 120° C. Die DRP 444 914/1925 (s. a. unten) und 523 585/1927 trocknen vor und reinigen bei $p_H = 7-10$. Das DRP 530 027/1925 zersetzt Silikate bzw. Abfälle der Fabrikation von Aluminiumsulfat mit Säure. Im DRP 535 834/1927 wird die Imprägnierung von Aktivkieselsäure mit Entwässerungsmitteln vorgeschlagen.

Das DRP 544 868/1927 erzielt besondere Formen durch Verarbeiten von Solen mit 90—100 g Kieselsäure pro Liter in Pressen usw. Die oft unerwünschte Entstehung von Solen läßt sich nach DRP 550 557/1924 durch Innehalten bestimmter Arbeitsbedingungen vermeiden. Das DRP 551 943/1927 legt besonderen Wert auf die Beachtung der Kristallwassergehalte. Die Regenerierung geschieht dem DRP 560 462/1930 zufolge durch Chlor und nitrose Gase. — Die DRP 456 406/1924 und 566 081/1926 bilden zunächst ein alkalisches Sol mit mindestens 8 g Kieselsäure/100 ccm. Besonders engporige Gele lassen sich z. B. durch Schrumpfung bei $p_H = 2-6$ erzielen (DRP 574 721/1925, 626 272/1927, 725 080/1939). Das DRP 584 371/1931 erstreckt sich auf Kieselsäurelösungen und das DRP 585 938/1931 (s. a. 692 837/1937) auf Schlackenzersetzung mittels Salpetersäure. Weitporigkeit wird durch Aufrechterhaltung von $p_H = 7-10$ erzwungen (DRP 444 914/1925, 527 370/1927, 530 730/1925, 536 546/1927, s. a. oben).

Die sehr interessante, zu ultraleichten Produkten führende Umsetzung von Tetrafluorsilicium o. dgl. mit Wasser usw. bildet den wesentlichen Inhalt der DRP 587 493/1926, 728 800/1936, 731 343/739 486, beide von 1937, und 748 228/1939 (s. a. DRP 679 418/1935, 717 651/1939). Entsprechende Abgase der Superphosphatfabrikation sollen gemäß DRP 591 477/1933 mit geringen Mengen mehrwertiger Alkohole behandelt werden. Das DRP 665 099/1934 bedient sich wasserlöslicher Ester (z. B. Äthylphthalat), um Silikatlösungen zu zersetzen. Das DRP 724 860/1937 erstreckt sich auf Wasserdampfzwischenbehandlung, das DBP 826 752/1948 auf die Schwefelsäure-Behandlung von Montmorillonit, das DBP 843 251/1944 auf Salpetersäureumsetzung von Wasserglaslösung, das DBP 867 543/1949 auf die Geschwindigkeitsregelung beim Zufluß der Säurelösung in das Wasserglas und das DBP 878 637/1951 auf geformte Gele. Im Kältespeicherbetrieb ist es zweckmäßig, Teilströme mit aktiver Kieselsäure oder Tonerde zu reinigen (DBP 833 051/1949).

Auf dem Gebiet von Aktivtonerde ist insbesondere das Patentschrifttum des Auslandes sehr ausgedehnt, weil sich dort (namentlich in USA) die Erdölindustrie in den letzten 20 Jahren besonders stark entwickelt hat. Bei recht vielen Verfahren der Herstellung von gewöhnlicher Tonerde dürften sich Aktivpräparate ergeben, ohne daß diese Herstellung besonders erwünscht ist oder in den Patentschriften ausdrücklich hervortritt. Es ist ferner zu bedenken, daß auch sehr viele Naturprodukte direkt eine gewisse oberflächenaktive Wirkung zeigen. Schon im DRP 6713/1978 wird Tonerde zur Klärung von Zuckerfabriksprodukten vorgeschlagen. Nach DRP 561 713/1828 werden Tonerdegele oft in Mischung mit Metalloxyden aus Lösungen durch Ammoniak bei $p_H = 3,7-4,5$ ausgefällt. Die entstandene Gallerte wird oberhalb 40° C vorgetrocknet und gewaschen, so daß sich bei $p_H = 4-6$ engporige bzw.

bei oberhalb $p_H = 7$ weitporige Produkte ergeben. Das DRP 654 790/1934 scheidet Aktivtonerde aus Lösungen von Natriumaluminat und Aluminiumsulfat nach Zusatz von Bariumhydroxyd aus. Die DRP 660 560/1933 und 696 771/1937 erzielen reaktionsfähige Tonerde für die Papierindustrie durch Erhitzen von Aluminiumsulfit auf etwa 600° C. Das lästige Altern von Fasertonerde, die aus Aluminiummetall in Gegenwart von Quecksilbersalzen gewonnen ist, läßt sich gemäß DRP 721 179/1940 durch Anfeuchten mit geringen Mengen von Alkohol vermeiden. Eine sehr aktive Tonerde für Trocknungszwecke (45) oder dgl. wird den DBP 801 154/1948 und 855 840/1943 (853 440/1944) zufolge aus Aluminiumalkoholat mit Wasserdampf erzielt. Gemischte Aktivpräparate entstehen, wie in den DBP 801 511 und 828 237, beide von 1949, sowie 850 450/1944 der BASF (s. u.) angegeben wird, aus Aluminiumnitratlösung mit Natronlauge in Gegenwart von Zinknitrat und Silikaten oder aus Aluminiumsulfaten bzw. -sulfiten mit Ammoniaklösung. Das DBP 830 944/1949, das sich auf die Benutzung von Aktivtonerde als Füllmittel für Kautschuk, als Farbstoffträger oder dgl. bezieht, zeichnet sich durch besonders eingehende Daten über die Mischungsverhältnisse und die Rückwirkungen auf die Zugfestigkeiten aus (vgl. DRP 43 977, 65 604, beide von 1887, und andere). Es beträgt z. B. die Zugfestigkeit von Kautschuk mit Acetylenruß 300—320 kg/cm², die von Kautschuk mit Aktivtonerde aus Aluminatlösung und Kohlensäure 150—200 kg/cm² und die von Kautschuk mit Aktivtonerde nach DBP 830 944 (Teilchengröße 20—500 mμ, aus Aluminatlösung nach Bayer bei höchstens 50° C mit Tonerdegel als Beschleuniger) 240—300 kg/cm². Die Gesamtzusammensetzung ist dabei in Gewichtsteilen folgende:

Geräucherter Gummi in Blättern	100
Zinkoxyd	5
Stearin	1
Schwefel	2,5
Mercaptobenzothiazoldisulfid	2
Guanidindiphenyl	0,5
Füllstoff (Tonerde)	40

Sehr aktive Al-Ni-Katalysatoren entstehen nach DRP 829 446/832 604, beide von 1948, der ICI aus Al-Ni-Legierungen durch Alkalilauge.

Die BASF bezeichnet im DBP 858 843/1943 die Aktivität von durch Alkali gefällter Tonerde als an sich relativ ungünstig. Die Abscheidung mittels Ammoniak, Ammoncarbonat oder dgl. bzw. die in Gegenwart von Zinknitrat oder dgl., die z. T. auch den Inhalt des DBP 801 511 (s. o.) bildet, führt zu hinsichtlich der katalytischen Grundeigenschaften vorteilhafteren Erzeugnissen (DBP 807 419/1949, 854 946/1940, 858 843/1943). Die Degussa fällt gemäß DBP 852 846/1941 mit Ammoniak, trocknet rasch bei 80—90° C, macht stückig und aktiviert mittels überhitzten Wasserdampfes bei 300—400° C. Die Metallgesellschaft verbrennt Al und/oder Si in Staubbrennern zu Produkten mit Teilchengrößen von 4—10 μ (DBP 827 360/1949).

Als Aufsaugemassen für gelöstes Acetylen nennen z. B. die DRP 354 239/1921, 476 263/1925, 629 249/1933 Holzkohle und 517 351/1929 A-Kohle, die DRP 400 769/1922, 452 181/1921, 500 843/1929, 622 792/1931, 722 740/1941 und DBP 827 534/1948 Kieselgur bzw. die DRP 441 947/1925, 467 881/1924 und 505 099/1928 Kieselsäuregel.

Die Gasreinigung (Gasentschwefelung) über Knochenkohle bildet bereits den Inhalt des DRP 7328/1879, während das DRP 296 466/1916 Einzelheiten der Verwendung poröser Kohle beschreibt und das DRP 331 287/1917 besonders die zusätzliche Luftdosierung berücksichtigt. Mit den DRP 303 862/1917, 338 828/1919, 338 829/1918, 340 036/1919, 348 808/355 191, beide von 1919, 367 047/1919, 368 351/1920 usw. setzt die lange Reihe der Schutzrechte der ehemaligen I. G.-Firmen (Bayer, BASF, Hoechst) ein, die dem A-Kohle-Gasentschwefelungsverfahren einen bevorzugten Platz in der Technik sicherten (46), nachdem vorher eigentlich nur der Bauxit in anderer Beziehung (Claus-Ofen) wichtig gewesen war. Bei ihm tritt jedoch die Adsorptionswirkung nicht derart maßgeblich hervor. Erst später sind dann Aktiv-Tonerde und in etwas auch Aktiv-Kieselsäure bedeutsam geworden. Genannt seien hier ferner die DRP 374 358/1919, 387 445/1920, 393 727/1919, 396 117/396 118/397 634, letztere drei von 1922, über die Temperaturregelung, die Regenerierung, die Vorreinigung usw., die DRP 398 171/1919 und 407 086/1920 von Bayer über die gleichzeitige Berieselung mit Ammonsalzlösungen usw., die DRP 466 802/1925, 701 758/1935, 701 810/1935, 702 605/1936 und 708 933/1936 der I. G., die speziell die Wassergasreinigung betreffen, und endlich das DBP 816 873/1949 der BASF, das sich auf die Art der Gasführung, der Zuleitung von Sauerstoff und der Mitverwendung von Ammoniak erstreckt.

Das DRP 535 763/1929 reinigt Krackgase in 2 Stufen, und das DRP 672 598/1934 schlägt als Entschwefelungsmittel für Braunkohlengase Braunkohlenbriketts vor.

Was in Sonderheit die Wiederbelebung oder die Gasfilter anbelangt, so sind bereits weiter oben einige Patente solcher Art zitiert worden. Ferner ist auf das DBP 802 073/1949 über die Verwendung pulverförmigkörniger Gasfiltermassen und das DBP 815 640/1948 über schleusenartige Apparaturen zu verweisen. Die Technik der Gasadsorptionsverfahren bildet außerdem den Gegenstand der DBP 825 393/831 093, beide von 1948, 832 600/1949, 832 601/834 090/843 544, letztere drei von 1950, 852 538/862 296, beide von 1949, der Metallgesellschaft. Die adsorptive Entfernung von Acetylen usw. aus tiefgekühlten Gasen beschreibt die Lindegesellschaft im DBP 829 738/1943 (841 442/1943, 845 494/1942, 846 095/1950). Das DBP 836 344/1950 erstreckt sich allgemein auf Abscheidung von Fremdbestandteilen aus Gasen, das DBP 839 035/1950 auf geformte, imprägnierte Katalysatoren, das DBP 845 493/1943 auf die Rückgewinnung hochsiedender Lösungsmittel, das DBP 850 594/1944 auf ein Reinigungsverfahren schlechthin und endlich das DBP 850 741/1949 auf die Verwendung von A-Kohle.

Auslands-Patente

Die überwältigende Flut der Auslandspatente erlaubt nur, eine kleine Auswahl aus den letzten Jahren als Beispiele zu berücksichtigen.

Auf dem Gebiet der A-Kohle bedient sich das AP 2 437 174/1945 der Borsäure als Verkohlungsmittel für zellulosehaltige Stoffe. Das AP 2 441 125/1942 geht von Säureschlamm, Sulfitablauge und Kalisalzen bei 300 bis 600° C aus, das AP 2 448 051/1941 benutzt Melasse und das AP 2 448 337/1944 Petrolkoks mit Ruß. Gemäß AP 2 464 902/1943 soll Knochenkohle mit oxydierenden Mitteln vor- und mit Kalk und Phosphorsäure nachbehandelt werden. Nach AP 2 486 205/1945 sind Drehöfen bei 500—550° C zweckmäßig. Für Holz und Zinkchlorid werden als günstigste Temperaturen im AP 2 508 474/1945 etwa 128—132° C angegeben. Kohle wird abwechselnd mit Oxydations- und Reduktionsmitteln, mit Wasserstoff, Ammoniak usw. behandelt (AP 2 516 233/1947). — Das FP 892 189/1943 beschreibt die Trocknung und Kühlung von A-Kohle oder dgl. und das FP 942 699/1947 ihre Dünnschichttrocknung auf Platten. Die Schaltungsart von Apparaturen zur Gasadsorption mittels A-Kohle oder dgl. wird im Schweiz. P. 270 529/1948 beansprucht. Das AP 2 464 204/

1946 will Öl durch A-Kohle entfernen. Zwecks Entaschung von A-Kohle ist es nach J. A. Korver (47) empfehlenswert, sie mehrere Tage der Einwirkung von 35proz. Flußsäure zu unterwerfen.

Auf Aktivkieselsäure bezieht sich u. a. das allgemein gehaltene Kan. P. 463 738/1944 und das Kan. P. 469 521/1944, das bei der Herstellung aus Wasserglas und Säure die p_H-Höchstgrenze auf 3 festlegt, während nach Kan. P. 471 483/1946 bzw. AP 2 478 519/1945 ein p_H-Wert von 4—6 günstiger ist. Einzelheiten der kontinuierlichen Fabrikation beschreiben die AP 2 436 403/1945, 2 455 764/1943, 2 503 168/1946 sowie 2 535 948/1949. Im AP 2 496 736/1942 wird angegeben, daß die Alkalisilikatlösung wenigstens 160 g Kieselsäure im Liter und die Schwefelsäure über 15,5% enthalten soll. Die Imprägnierung von Gelen mit Kobaltchlorid wird vom AP 2 505 079/1948 beansprucht. Zur Tränkung genügen 5 ccm eines Gemisches aus 15proz. Kobaltchlorid mit 30proz. Zinnchlorid-Lösung, das, bei 135 bis 190° C aufgetrocknet, zwischen 0 und 5% Feuchtigkeit anzeigen soll (AP 2 526 938/1946). Die AP 2 515 960 bis 2 515 961/1947 fällen aus dem Ansatz von Wasserglas mit Schwefelsäure Natriumsulfat durch Alkohol oder Aceton und erzielen ein Organosol von $p_H = 2—4$. Bei den Spaltkatalysatoren gemäß AP 2 532 497/1947 handelt es sich um Gemische aus Kieselsäure mit Tonerde, Magnesia, Zirkonoxyd oder dgl. und bei den Fluidkontakten des AP 2 535 948/1949 um während der Fabrikation als Schlämme vermahlene (20—80 μ) Gemische aus Kieselsäure und Tonerde. Die Trocknung solcher Gele soll dem FP 960 084/1948 zufolge langsamer als bisher vor sich gehen.

Gelbildende Tone, Bentonite und dgl. sollen gemäß AP 2 440 743/1943, 2 440 756/2 449 891, beide von 1944, Kan. P. 463 551/1944, 465 912/467 530, beide von 1945, und FP 966 013/1947 durch Mineralsäure oder gemäß AP 2 531 427/1946 durch Eisessig und Octadecadienylamin aktivierend aufgeschlossen werden. Das Ind. P. 36 566/1948 läßt auf die Einwirkung der Schwefelsäure Ofenerhitzung bis 300/400° C folgen. Gemischte Tonerde-Magnesia-Kieselsäure-Katalysatoren werden nach AP 2 540 689/1948 aus den Salzlösungen durch Wasserglas abgeschieden und Kieselsäure-Tonerde-Kontakte aus Wasserglas-Aluminiumchlorid-Lösung mittels Ammoniak gewonnen (EP 653 457/1948).

Ein sehr aktives Tonerdepräparat bildet sich laut Angabe im AP 2 449 847/1948 aus amalgamiertem Al. Während sich die FP 923 497/927 112, beide von 1946, und das Österr. P. 168 596/1949 auf Aktivtonerde schlechthin erstrecken, empfiehlt das AP 2 472 912/1945 und das FP 941 209/1947 die Aktivierung von Bauxit durch Vorerhitzung auf 205—480° C (48) oder durch Aluminiumphosphat. Mit Ni beladene Kontaktmassen aus Kieselsäure und Tonerde werden im AP 2 495 700/1944, solche aus Tonerde und Chromoxyd im FP 919 150/1945 unter Schutz gestellt. Beim Behandeln von Al-Legierungen, die Co oder Ni enthalten, mit Natronlauge von 0,1—2% entstehen, wie die FP 946 990/1947 und 960 937/1948 (s. o. DBP 829 446, 832 604) der ICI ausführen, sehr aktive Tonerdekontaktmassen.

Kolloide Magnesia-Suspensionen bilden sich gemäß EP 587 052/1947 durch Zusatz von Kakaobohnenschalenextrakten. Magnesiumsilikat-Katalysatoren werden nach EP 664 897/666 380, beide von 1949, durch Befeuchten und Abbrennen regeneriert. Stark adsorbierende Magnesiumsilikate ergeben sich, wie die AP 2 434 418/1948, 2 451 564/1942, 2 457 556/1945 und 2 467 215/1943 angeben, aus Alkalisilikaten mit wasserlöslichen Mg-Salzen in Gegenwart von Ammonium-Ionen. Diese Silikate, aber auch jene von Ca, Ba, Be, Zr usw. sind als Entwässerungsmittel für Gase und Flüssigkeiten wertvoll. Magnesia-Ceroxyd- und Magnesia-Berylliumoxyd-Katalysatoren werden nach AP 2 525 073/1950 aus Magnesia-Hydrogel aufgebaut.

Von allgemein interessanten Patenten ist das FP 898 969/1943 über das Zerlegen schwer adsorbierbarer Gasgemische durch Präparate mit ultrakleinen Poren und das FP 953 048/1946 zu erwähnen, das bei Herstellung von Oxydgelen organische Verbindungen, wie Tannin, Stärke, Gelatine usw., zuschlägt, um die Porosität zu erhöhen (s. a. EP 658 256/1947). Im FP 961 282/1945 wird für ähnliche Zwecke Alginatlösung vorgeschlagen. Das FP 975 393/1948 betrifft das Schaltungsspiel der Apparaturen bei Lufttrocknung usw. mit Adsorptionsmitteln. Zur Trocknung von Gelen ist nach AP 2 430 796/1947 ein System poröser Platten besonders geeignet. Die Regenerierung soll im Strom inerter Gase bei etwa 200° C erfolgen (AP 2 518 409/1944). Die Adsorptionstrennung von Chlorophyll-Xanthophyll-Carotin, von Walfischtran usw. wird in NP 78 068/1949 geschildert.

Die nach Hunderten zählenden Patente der führenden Erdölgesellschaften der USA, die neben der Fabrikation von Kieselsäure-, Tonerde-, Magnesia- oder Misch-Kontakten auch die Trocknung oder Regenerierung und die spezielle Verwendung in der Erdölindustrie betreffen, sollen hier nur in summarischen Stichworten berücksichtigt werden, um wenigstens kurz in dieses technisch sehr wichtige Sondergebiet einzuführen.

Die Socony Vacuum Oil Co. läßt anorganische Oxydgele (aus Wasserglas und Säure) als klare Hydrosole in Mineralöl eintropfen (AP 2 400 465, 2 419 272, 2 449 664, 2 346 467/1942—43, Kan. P. 473 657/1943). In ähnlicher Weise gelangt sie auch zu kombinierten Tonerde - Kieselsäure - Gelen (AP 2 442 772 / 1944, 2 446 100/1945, 2 524 358/1949 u. a. mehr), die auch durch Erhitzen mit Heptan auf die Temperatur der azeotropen Destillation getrocknet werden können (AP 2 528 767/1945) und außer zur Herstellung von Kontaktmassen auch direkt zu selektiven Adsorptionen von Kohlenwasserstoffen dienen können (AP 2487 804—5/1947—48, 2 520 058/1949 usw.). Zahlreiche Patente der Shell Development Co. (u. a. AP 2 438 379/1946, 2 438 838/1944, 2 478 675/1943, Kan. P. 462 260/1945, FP 917 810/1945, 927 096/927 304, beide von 1946) betreffen Tonerde-Kieselsäure-Massen. Die Universal Oil Products Co. (z. B. AP 2 438 560/1945, 2 439 994/1944, 2 526 907/1948, Kan. P. 467 447/1948, FP 955 395, 1947) und die Union Oil Co. of America (AP 2 441 217/2440 236, beide von 1944) sind besonders mit Verfahren vor Fabrikation von Aktivtonerde hervorgetreten. Kieselsäuregele, ungeformt und geformt, bilden den Inhalt der AP 2 453 152/1944, 2 494 586/1946, 2 513 368/1942 und der FP 938 773/1946, 941 333/1947 der Houdry-Gruppe sowie des AP 2 493 896/1947 der Gulf Research Co. Die Atlantic Refining Co. (AP 2 528 751/1946) fällt Aktivtonerde aus Aluminiumsulfatlösung mittels Alkalicarbonat. Besonders selektive Adsorbentien bilden sich nach den AP 2 554 819/1948 der Texas Gulf Sulphur Co. bei $p_H = 3—3,2$ aus Kupfersalzlösungen mit Alkaliphosphaten. Hydratisierte Aluminiumoxyde bevorzugen das Schwed. P. 129 365/1948, das EP 668 592/1950 und die FP 938 479/1946, 941 946/1947 der N. V. de Bataafsche Petrol Mij. Die bereits oben erwähnte Atlantic Refining Co. läßt sich im Kan. P. 481 188/1946 besondere Kieselsäuretonerde-Kontaktmassen schützen.

Außerordentlich ausgedehnt ist die Patenttätigkeit der Standard Oil-Gruppe, von der hier nur einzelne Beispiele herausgegriffen werden können. Auf Kieselsäure beziehen sich AP 2 436 486/1942, 2 448 460/1944, 2 504 001/2 524 809—10, sämtlich von 1946, FP 922 694/1946, 941 436/1947, 968 879/1948, auf Tonerde AP

2 447 016/1948, 2 449 847/1945, 2 450 317/1945, EP 599 920/1948, FP 918 444/1945, 920 937/1946 und auf Magnesia AP 2 431 206/1946, 2 440 492/1944, 2 472 830 bis 2 472 833/1946—47, 2 525 073/1950, Kan. P. 471 079/1947, FP 917 990/1945. Einzelheiten der Herstellungsart, der Trocknung, der Regenerierung usw. werden u. a. in A P2 436 595/1943, 2 438 450/1945, 2 445 346/1946, 2 448 439/1944, Kan. P. 464 707/1947, FP 952 814/1947 beschrieben. Besonders bemerkenswert sind ferner die kugelförmigen und auch gemischten Präparate der AP 2 438 450/1945, 2 448 439/1944, 2 455 445/1944, 2 506 316/1945 oder der AP 2 448 460/1944, 2 504 001/2 524 809—10, sämtlich von 1946.

Literatur

1) Kolloid-Z. **131**, Heft 1, S. 41—46 (1953).

2) Ind. Engng. Chem. **39**, 12—13, 32—5 (1947).

3) Ind. Engng. Chem. **41**, 15—19 (1949); **42**, 20—24 (1950); **43**, 46—55 (1951); Chem.-Ing.-Technik **21**, 471 (1949).

4) Ind. Engng. Chem. **38**, 14—5, 33—4 (1946); **39**, 14—15 (1947); **40**, 5—7 (1948); **41**, 12—15 (1949).

5) Angew. Chem. **64**, 277 (1952).

6) Chem.-Ing.-Technik **23**, 228 (1951).

7) Mitt. Akad. Wiss. UdSSR **19**, Nr. 3, 19—36 (1949).

8) Angew. Chem. **59**, 164 (1947).

9) Angew. Chem. **61**, 24 (1949).

10) Angew. Chem. **61**, 331 (1949).

11) Ind. Chimique **35**, 1—6, 168—173 (1948).

12) Ind. Engng. Chem. **39**, 1585—96 (1947).

13) Angew. Chem. **62**, 195 (1950); Erdöl u. Kohle **3** 120—4 (1950); Chem.-Ing.-Technik **22**, 464 (1950).

14) Chem.-Ing. Technik **24**, 160 (1952).

15) Ind. Engng. Chem. **41**, 2564—73 (1949).

16) Chem. Weekbl. **47**, 453—65 (1951).

17) Mine Quarry Engng. **18**, 313—7 (1952).

18) J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2593—2600 , 2945—6 (1949).

19) Bull. Soc. Chim. France Mém. [5] **16**, 171—6 (1949).

20) Vgl. z. B. J. Chem. Physics **17**, 520—35 (1949); **18**, 216—56 (1950).

21) Angew. Chem. **63**, 566 (1951).

22) Chem.-Ing.-Technik **24**, 41 (1952).

23) Chem.-Ing.-Technik **24**, 371 (1952).

24a) J. Amer. chem. Soc. **71**, 561—8 (1949).

24b) Chim. et Ind. **59**, 437 (1948).

25) Ind. Engng. Chem. **40**, 1355—9 (1948).

26) Angew. Chem. **61**, 454 (1949).

27) Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **52**, 86—96 (1948); Ind. Engng. Chem. **37**, 1148 (1949); **45**, 256 (1953); Brennstoff-Chemie **30**, 242—5, 277—8, 398—400 (1949); Kolloid-Z. **113**, 184—5 (1949); Z. Naturforschg. **1**, 322—3, 649 (1946)); **2b**, 244 (1947); Chim. et Ind. **57**, 117 (1947); Bull. Soc. chim. France Mém. [5] **14**, 207, 209 (1947); C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **225**, 241 (1947); Z. anorgan. allgem. Chem. **253**, 9, 30 (1947); **254**, 343—6 (1947).

28) Chem.-Ztg. **74**, 35 (1950).

29) Chem. Prod. chem. News **12**, N. S., 200—203 (1949).

30) Angew. Chem. **63**, 96—97 (1951).

31) Chem.-Ztg. **77**, 240—4 (1953).

32) Angew. Chem. **65**, 213 (1953).

33) Vgl. z. B. Schweizer Arch. angew. Wiss. Techn. **17**, 1—26, 65—79 (1951).

34) Vgl. Vl. A. Kalichewsky u. B. A. Stagner, Chemical Refining of Petroleum (New York 1942), bes. S. 167; W. L. Nelson, Petroleum Refinery Engng., 3. Aufl. (New York 1949), bes. S. 244—6; A. N. Sachanen, Conversion of Petroleum, 2. Aufl. (New York 1948), S. 295; A. Kufferath, Filtration und Filter, 2. Aufl. (Berlin 1952), S. 309—10; E. Manegold, Emulsionen (Heidelberg 1952), S. 260ff.; AP 2 446 557/1944; NP 77 524/1949, DBP 802 344/1949, 803 119/1951, 815 514/1950, 832 468/1952.

35) Chem. Rdsch. (Solothurn) **4**, III (1951).

36) Corrosion (Houston) 8, Abstr. 10 (1952).

37) Chem.-Ing.-Technik **23**, 478 (1951).

38) Harper, J. I., J. L. Olsen, F. R. Shumm, Chem. Engng. Progr. **48**, 276—80 (1952).

39) K. Bratzler in Bd. II (München 1950), S. 571 bis 617.

40) A. a. O., 3. Aufl. (New York 1950), S. 886—916.

41) Brunauer, The Adsorption of Gases and Vapours (Princetown 1943); K. Bratzler, Adsorption von Gasen und Dämpfen in Laboratorium und Technik (Dresden-Leipzig 1944); C. L. Mantell, Adsorption (New York 1945); C. L. Mantell, Industrial Carbon 2. Aufl. (New York 1946); J. J. Bikerman, Surface Chemistry for Industrial Research (New York 1948); M. Kissel, Das Verhalten der Lactone von Triarylcarbinolen bei der Adsorption an oberflächenaktiven Stoffen, Dissert. (Gießen 1948); E. Ledoux, Adsorption des Gaz et des Vapeurs (Paris 1948); O. A. Hougen, Drying of Gases (Ann Arbor 1948); J. L. Lerner, Die Adsorption in der Industrie der kalzinierten Soda (russ.) (Moskau-Leningrad 1949); A. R. Miller, The Adsorption of Gases on Solids (London 1949) ; F. Kainer, Kieselgur (Stuttgart 1951). — Von neueren Arbeiten über Adsorption im allgemeinen und $Si\,0_2$ im besonderen vgl. auch Chem. Engng. **60**, Nr. 4, 350—2 (1953)/Nr. 5, Anzeigenteil; Corrosion/Houston **9**, 91 (1953); Werkstoffe und Korrosion **4**, 117, 179 (1953); Chem.-Ing.-Technik **25**, 357 (1953).

42) Ind. Engng. Chem. **43**, 1336—46 (1951).

43) New York 1945, Kap. 10, S. 179—183.

44) Chem.-Ztg. **39** (1910), Nr. 10; auch auf DRP 402 153/1923 sei verwiesen.

45) vgl. H. Brückner, L. Wirt, Angew. Chem. **49**, 360 (1936.

46) z. B. B. Waeser (G. Lunge), Handb. der Schwefelsäurefabrikation, Bd. I, S. 150ff. (1930); Erdöl u. Kohle **5**, 497, 575 (1952).

47) Chem. Weekbl. **46**, 301—2 (1950).

48) Ind. Engng. Chem. **42**, 529—33 (1950).

Bücherbesprechungen

Aufgabensammlung zur Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik. Von W. Matz-Frankfurt/M.-Höchst XII/138 Seiten mit 29 Abb. (Darmstadt 1953, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff) Preis: brosch. DM 16,—, geb. 18.—.

Die vorliegende Aufgabensammlung stellt eine Ergänzung des Verfassers zu „Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik" dar. Wenn sie auch in erster Linie für den Verfahrenstechniker bestimmt ist, so wird doch auch der Chemiker daraus manche Rechenbeispiele mit Nutzen entnehmen können, besonders solche, die praktische Anwendungen betreffen. Einige kleinere Versehen dürften den Nutzen des Buches kaum beeinträchtigen.

Die Aufgaben zerfallen, von einem Einleitungs- und einem Anhangsabschnitt abgesehen, in die Gruppen: II. Der Wärme- und Stoffaustausch im Gegenstrom zwischen zwei Phasen, III. Wärme und Stoffaustausch zwischen Dampf und Flüssigkeit bei einheitlichen Stoffen, IV. Wärme und Stoffaustausch bei der Destillation, V. Wärme und Stoffaustausch bei der Adsorption, VI. Wärme und Stoffaustausch bei der Absorption, VII. Wärme und Stoffaustausch bei der Extraktion.

Allen, die an der Anwendung der Thermodynamik in der Verfahrenstechnik interessiert sind, kann das Buch empfohlen werden.

W. Jost (Göttingen)

Aus Forschung und Produktion. Technische Berichte herausgegeben zum achtzigjährigen Bestehen im Selbstverlag. 478 Seiten mit mehreren Abb. (Frankfurt/Main 1953, Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt).

Das gut ausgestattete Werk gibt auf rd. 480 Seiten einen eindrucksvollen Überblick vom Tätigkeitsbereich der Degussa auf den Gebieten der Produktion, Entwicklung und Forschung. Die Aufteilung der Abhandlungen und deren Beschränkung auf die Schwerpunktsgebiete der Metalle, der anorganischen und organischen Chemie, sowie Keramik und Glas geben in Verbindung mit einem einleitenden, geschichtlichen Rückblick auf die Entwicklung des Unternehmens bis zum gegenwärtigen Stande ein lebendiges Bild des technischen und wirtschaftlichen Erfolges und Aufstieges. Besonders ansprechend wirkt dabei die streng sachliche Art der Darstellung einzelner Arbeitsgebiete unter Verzicht auf jede propagandistische Wirkung und die weite Varianz der Betrachtung von Prozessen von den wissenschaftlichen Grundlagen über die gewählte Verfahrenstechnik bis zur kalkulatorischen Prüfung der Wirtschaftlichkeit ihrer Anwendung. Das vorliegende Werk legt damit ein beredtes Zeugnis ab für die Berechtigung zu der Hoffnung auf einen weiteren Aufstieg der deutschen chemischen Industrie und zur Wiedergewinnung ihrer Weltgeltung auf vielen Gebieten der Produktion.

R. Klar (Frankfurt/Main)

Chemistry and Methods of Enzymes (Enzyme, Chemie und Methoden). Von James B. Sumner- University of Delaware-USA. XVI/462 Seiten mit mehreren Abb. (New York 1953, Academic Press Inc.) Preis: geb. Dollar 7.50.

Die Neuauflage gibt einen straff zusammengefaßten Überblick über den gegenwärtigen Stand der Enzymforschung. Gegenüber der vor acht Jahren erschienenen Zweitauflage hat der teilweise neu geordnete Stoff eine beträchtliche Erweiterung, aber auch manche notwendig gewordene Kürzung erfahren.

Im ersten Teil wird die Kinetik und der Mechanismus enzymatischer Reaktionen auf 60 Seiten abgehandelt. Es folgen sechs spezielle Teile mit 17 Kapiteln, in die alle bekanntgewordenen Fermente nach ihren funktionellen Beziehungen eingeordnet sind. Jedes Kapitel ist systematisch aufgegliedert in Abschnitte mit den Titeln: Historisches, Vorkommen, Reaktionsweise, Bestimmungsmethode, Aktivierung und Inaktivierung. Aber auch für die Präparation findet man wertvolle Hinweise.

Das Buch ist in erster Linie für den fortgeschrittenen Studierenden bestimmt. Es bietet aber für alle einschlägigen Forschungsarbeiten eine wesentliche Erleichterung, weil es eine meisterhaft getroffene Auswahl von über 2500 Literaturzitaten, vorwiegend aus neuester Zeit, bringt.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

R. Prigge, **Die Arbeiten aus dem Paul-Ehrlich-Institut, dem Georg-Speier-Haus und dem Ferdinand-Blum-Institut zu Frankfurt/M.** — Frankfurt/M. Heft 48. 188 Seiten mit 31 Abb. (Januar 1952, Verlag Gustav Fischer) Preis; brosch. DM 12,—.

Zum 50jährigen Bestehen des Paul-Ehrlich-Instituts wird von dem ehemaligen, inzwischen verstorbenen Institutsleiter R. Otto in der Einleitung das Lebenswerk Paul Ehrlichs gewürdigt und von R. Siegert ein Aufgaben- und Tätigkeitsbericht des Institutes gegeben. Der Hauptteil des Jubiläumsheftes besteht aus Forschungsberichten der Institutsmitglieder. Von ihnen seien angeführt die Arbeiten von B. Albrecht: Messungen mit dem Höpplerschen Viskosimeter, C. Dittmar und C. v. Haller: Die Vaskularisierung bösartiger Tumoren, nach experimentellen Untersuchungen am Asziteskarzinom, O. Günther: Die Faktorenseren des Paul-Ehrlich-Instituts, R. Prigge: Exper. Untersuchungen über die Wirksamkeit der Schweinerotlauf-Impfstoffe, R. Siegert: Exper. Beitrag zur Wirkungsweise des Aureomycins auf die Rickettsia prowazeki, H. D. Vogelsang und W. H. Wagner: Über die Wirkung einiger Salizylsäureabkömmlinge auf humane Tuberkelbakterien, W. Spielmann: Versuche zur Gewinnung von Anti-Rh-Seren durch Immunisierung von Meerschweinchen. Als Anhang bringt B. Albrecht ein Verzeichnis der Veröffentlichungen des Instituts aus den Jahren 1896—1950.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Blood Cells and Plasma Proteins (Blutzellen und Plasmaproteine). Von James L. Tullis-New York. XXI/436 Seiten mit mehreren Abb. (New York 1953, Academic Press Inc.) Preis: geb. Dollar 8.50.

Im zweiten Band der Denkschriften des Physikalisch-Chemischen Laboratoriums für Medizin und öffentliches Gesundheitswesen der Harvard Universität übernimmt der Herausgeber die dankenswerte Aufgabe, der stetig

wachsenden Zahl chemisch und medizinisch orientierter Interessenten für Hämatologie die neuesten Kenntnisse über das Blut und seine Bestandteile zu vermitteln. Ein großer Teil der Beiträge fußt auf Seminarvorträgen, die im Jahre 1951 von namhaften Spezialisten des auf dem Gebiet der Blutforschung führenden Harvard-Kreises gehalten wurden.

Cohn berichtet im ersten Abschnitt über die Entdeckung, Charakterisierung und Trennung der Blutbestandteile auf Grund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften und ihrer chemischen Reaktionsfähigkeit. Surgenor, Alexander, Ferguson, Edsall und Tullis bringen die neuesten Forschungsergebnisse über die Blutgerinnung. Janeway, Enders, Oncley und Ehrich behandeln die immunologische Aktivität der Bestandteile des menschlichen Blutes. In weiteren Abschnitten wird der Stand der Erythro- und Leukocytenforschung umrissen. Den Abschluß bilden spezielle Themen über die Plasmaenzyme (mit Diskussionsbemerkungen von Fruton) und über die Lipo- und Glykoproteide des Plasmas (mit Beitrag von Macheboeuf).

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Introduction to the study of Physical Chemistry. (Einführung in das Studium der physikalischen Chemie) Von Louis P. Hammett-New York. 427 Seiten mit mehreren Abb. (New York u. London 1952, McGraw-Hill Book Corp. Inc.) Preis: 48,— sh.

Dieses Buch ist eine Einführung. Der Autor sagt selbst etwa, das Buch solle dem Leser das Material liefern, das er braucht, wenn er die Methoden der physikalischen Chemie zu lernen beginnt. „Ich sage absichtlich ‚Methoden' denn ich würde Physikalische Chemie als eine Methode definieren, nämlich die Methode der Benutzung quantitativer und mathematischer Denkwege beim Angreifen chemischer Probleme."

„Man kann eine Methode nur lernen, wenn man sich in ihrer Anwendung übt; man kann daher physikalische Chemie nur lernen, indem man Probleme löst, welche die Anwendung von Mathematik auf quantitative Daten enthalten. Infolgedessen sind die Aufgaben der wichtigste Teil eines Buches dieser Art, und was man aus dem Studium dieses Textes gelernt hat, wird gemessen werden an der Qualität der intellektuellen Anstrengung, die die Aufgaben erfordern, und an der Willigkeit des Lesers, diese Anstrengung aufzubringen."

Die Darstellung entspricht diesen Grundsätzen. Der Verfasser vermeidet zu wiederholen, was der Leser bereits in anderen Vorlesungen gelernt hat. Er versucht nicht, ein Nachschlagebuch zu schreiben. Dafür wird reichlich auf Monographien und Lehrbücher verwiesen, die zur Erweiterung des Wissenstoffes geeignet sind. Wie weit er mathematische Gewandtheit voraussetzt, geht aus Anhang I hervor, mit den Abschnitten „Das Summationssymbol", in dem einiges über das Rechnen mit unendlichen Reihen zusammengestellt ist; „Partielle Ableitungen"; „Potenzreihenentwicklungen"; „Numerische Lösung von Gleichungen"; Anpassen von Kurven und Ausgleichsrechnung.

Der Autor vermeidet es, an Quantität zuviel vom Studierenden zu verlangen, er schenkt ihm aber nichts in der Anforderung an die Intensität der mathematischen Durcharbeitung des gebrachten Materials.

W. Jost (Göttingen)

Methoden der Organischen Chemie, Sauerstoff-Verbindungen III. Von Eugen Müller-Tübingen. 4. Aufl. Bd. VIII, 775 Seiten mit 13 Abb. (Stuttgart 1952, Georg Thieme Verlag) Preis: DM 98,—.

Mit diesem Band beginnt die Neuauflage des — weltbekannten — „Houben-Weyl". In ihm sind die Kapitel über Peroxyde (von R. Criegee), Kohlensäure-derivate (von S. Petersen und H. F. Piepenbrink), (Nitrile und Isonitrile von P. Kurtz), Carbonsäuren, Decarboxylierung (von H. Hennecka unter Mitwirkung von E. Ott), Carbonsäureester (von H. Henecka) und Funktionelle N-Derivate der Carboxylgruppe (von H. Hennecka und P. Kurtz) vereinigt.

Diese Hauptabschnitte sind jedes in zahlreiche, sehr übersichtlich und systematisch angeordnete Einzelkapitel eingeteilt, so daß man sich, unterstützt durch ein umfangreiches Register, rasch und sicher zurechtfindet.

Für jedes Kapitel ist ein besonderer Kenner des betreffenden Gebietes gewonnen worden. Dabei ist hervorzuheben, daß sich die Autoren nicht auf den Kreis der Hochschuldozenten beschränken, sondern daß in weitem Maße auch Herren der Industrie herangezogen werden konnten. Damit werden in einem bisher nicht erreichten Umfang auch Erfahrungen der Industrie der Gesamtheit der Chemiker zugänglich gemacht.

Die Literatur ist kritisch gewürdigt und zum Teil sorgfältig nachgeprüft. So kann man sich auf die gegebenen Vorschriften sehr weitgehend verlassen. Das Buch ist für die praktische präparative Arbeit des organisch arbeitenden Chemikers bestimmt. Es wird diese Arbeit in ganz außerordentlicher Weise erleichtern, fördern und beschleunigen, dank der Fülle von Angaben, die oft bis ins einzelne des Experimentellen gehen und gerade dadurch so wertvoll sind. Der vorliegende Band ist, man kann es ruhig sagen, unentbehrlich für jeden, der auf einem der darin enthaltenen Gebieten praktisch arbeitet. Aber auch die Lektüre selbst bietet wertvolle Anregungen für die weitere Forschung. Für die kommenden Bände kann man nur sagen: „vivant sequentes!"

B. Helferich (Bonn)

Polarography (Polarographie). Von I. M. Kolthoff — Minneapolis, USA und J. J. Lingane-Cambridge, Mass. USA. 2. Aufl. (Interscience Publishers) (New York und London 1952). XVII, 420 Seiten. 1. Band Instrumentation and Technique — Theoretical Principles). Preis: Dollar 9.—

2. Band (Inorganic Polarography — Organic Polarography — Biological Applications — Amperometric Titrations). XVII, 570 Seiten mit Autoren und Sachregister für beide Bände. Preis: Dollar 11.—.

Gegenüber der ersten, einbändigen Auflage (1941) hat sich der Umfang verdoppelt. Zahlreiche neue Kapitel sind hinzugekommen, so z. B. im 1. Band Kap. V „Polarography in nichtwäßrigen Medien", Kap. VI „Ungewöhnliche Phänomene beim Diffusionsstrom", Kap. XV behandelt reaktionskinetisch begrenzte Stromstärken, Kap. XVIII faßt allgemein zu beachtende experimentelle Hinweise zusammen.

Während der 1. Band die Grundlagen liefert, werden im 2. Band die Anwendungen in den vier hier am Kopfe genannten Gebieten gebracht. Insbesondere bei der anorganischen Polarographie werden dabei die bewährten Arbeitsvorschriften möglichst so ausführlich gebracht, daß ein Zurückgreifen auf die Originalliteratur nicht erforderlich ist.

Das Buch bedarf keiner Empfehlung. Die 1. Auflage dürfte allen auf dem Gebiete der Polarography Arbeitenden als unentbehrliches Rüstzeug bekannt sein. Die 2. Auflage berücksichtigt das inzwischen Hinzugekommene in vollem Umfang (mit Ausnahme der Theorie der „Maxima").

M. von Stackelberg (Bonn)

An advanced treatise on Physical Chemistry, (Lehrbuch der Physik für Fortgeschrittene. Bd. III. Die Eigenschaften fester Stoffe). Von J. R. Partington-London XIV / 639 Seiten mit zahlreichen Abb. (London 1952, Longmans, Green & Co.). Preis DM 70.—.

Der Autor behandelt in dem vorliegenden dritten Bande seines achtunggebietenden Werkes die Eigenschaften der Festkörper. Im Gegensatz zu handbuchartigen Darstellungen mit einer Reihe von Autoren wird hier soviel von dem Gebiet gebracht, wie ein Einzelner überschauen kann. Und es ist eindrucksvoll, wie weit sich der Verfasser die Grenzen gesteckt hat.

Kapitel A bringt allgemeine Eigenschaften der Festkörper, Kapitel B Kristalle, beginnend mit Kristallwachstum, einem kurzen Abschnitt über Einkristalle, gefolgt von einer relativ breiten Einführung in die Kristallographie (3. Kristallwinkel, 4. Kristallachsen, 5. Zonengesetz, 6. Symmetrieelemente, 7. die 6 Kristallsysteme, 8. Hemiedrische und Tetartoedrische Formen, 9. Zwillingskristalle), Kapitel C bringt ähnlich ausführlich Kristallgitter und Raumgruppen, Kapitel D Isomorphismus.

Im einzelnen ist man immer wieder erstaunt über die Fülle von Informationen, die man findet, besonders auch in historischer Beziehung. Selbstverständlich findet man viele Angaben aus der Zeit vor 1900. Daneben aber reichlich Zitate viel älterer Quellen, etwa Buffon 1785, Boyle 1666 und viele andere, und zwar immer wieder auch Stellen, die weniger oder gar nicht bekannt sind.

Kapitel E behandelt Dichte der Kristalle, experimentelle Methoden, Zahlenwerte, heuristische Beziehungen.

In den Kapiteln F Elastische Eigenschaften der Festkörper, G Zugfestigkeit, H Härte werden die Gebiete behandelt, die man sonst in Darstellungen der physikalischen Chemie kaum findet. Kapitel J, Oberflächenenergie, ist gegenüber den anderen sehr knapp gehalten, ähnlich K, Viskosität; etwas ausführlicher ist L, Thermische Ausdehnung. Es folgen die umfangreichen Kapitel M, spezifische Wärmen, N Theorie des festen Zustandes (90 Seiten), O bringt Wärmeleitfähigkeit, Kapitel P, auf nahezu 100 Seiten, Schmelzen. In drei kurzen, nicht ausdrücklich als Anhang gekennzeichneten Schlußkapiteln wird eine Übersicht gegeben über: Q Vektoren und Tensoren, R Komplexe Variable (bis zu konformer Abbildung, Residuensatz, Auswertung bestimmter Integrale im Komplexen), S Variationsrechnung. Diese Schlußkapitel, besonders die beiden letzten, können natürlich nicht ausreichen als Einführung für diejenigen, die sich niemals mit diesen Gebieten beschäftigt haben. Sie werden aber dem von Nutzen sein können, der zum ersten Mal auf solche Methoden stößt und weitere Literatur sucht. Ein Buch dieser Art, von einem einzelnen Autor geschrieben, kann natürlich nicht eine erschöpfende und souveräne Darstellung aller Gebiete liefern. Man bewundert aber immer wieder die umfassende Kenntnis des Autors und das hohe Maß von Selbständigkeit in der Darstellung. Bewundernswert ist allein schon die quantitative Leistung: Das Buch enthält 15511 Literaturangaben, davon 5501 deutsche, gefolgt von 3671 amerikanischen und 2756 britischen, ein stolzer Anteil deutscher wissenschaftlicher Arbeit, der leider stark zurückgegangen ist.

Man kann den Autor auch zu diesem Band beglückwünschen. Das Buch wird — besonders als Einführung in Teilgebiete und als Nachschlagewerk — von Nutzen sein.

W. Jost (Göttingen)

Thermodynamique Chimique. Traité de Thermodynamique conformément aux méthodes de Gibbs et de Donder (Chemische Thermodynamik). Lehrbuch der Thermodynamik nach den Methoden von Gibbs und de Donder). Von I. Prigogine und R. Defay-Brüssel. 560 Seiten mit mehreren Abb. Paris 1950, Verlag Dunod).

Der vorliegende Teil der Neuauflage entspricht den Bänden I/II der ersten Ausgabe, der folgende Band „Tension superficielle et adsorption" wird im Anschluß hieran besprochen. Die Neuauflage von Band 4, Phénomènes irreversibles, steht noch aus. In den benutzten Bezeichnungen und abgeleiteten Gleichungen für das Gleichgewicht folgen die Autoren im wesentlichen Gibbs. Bei der Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen benutzen sie die „Affinität" in der von de Donder definierten Form und die von de Donder abgeleiteten Beziehungen, welche ihre eigentliche Tragweite erst bei der (dem letzten Band vorbehaltenen) Behandlung irreversibler Vorgänge zeigen. De Donder hatte seit 1920 Methoden benutzt (einschl. der Einführung einer Reaktionslaufzahl), wie sie später und unabhängig ähnlich von Schottky, Ulrich und Wagner (1929) aufgenommen worden sind.

Das Buch beginnt mit einem Kapitel über thermodynamische Variable. Hier werden u. a. an der Stelle, wo es sachlich gegeben ist, diejenigen Folgerungen des Eulerschen Satzes für extensive Größen gebracht, welche später auf thermodynamische Funktionen angewandt die Gibbs-Duhem (-Margules)schen Gleichungen ergeben, und hier am Volumen diskutiert. Kapitel II enthält das Prinzip der Erhaltung der Energie; eine besondere Note erhält das Kapitel lediglich durch die Benutzung der Reaktionslaufzahl von Anfang an. Die drei folgenden Kapitel lassen in Bezeichnung und Inhalt die Besonderheiten der benutzten Methode erkennen: Prinzip der Entropieerzeugung; Affinität; Mittelwerte der Affinität, Entropieerzeugung und Arbeitsverlust. Bemerkenswert das frühzeitige Auftreten einer Formel, welche die Reaktionsgeschwindigkeit ($v = d\,\xi/dt$) enthält: (3,29) $A\,v \geq 0$, A de Dondersche Affinität. Die Affinität hat immer das gleiche Vorzeichen wie die Reaktionsgeschwindigkeit! Bei Systemen gekoppelter Reaktion braucht dies nicht mehr für die Teilreaktionen zu gelten, wohl aber noch für die Summe $\sum_{\varrho} A_\varrho\, v_\varrho \geq 0$.

Wie bei Gibbs wird gezeigt, daß die 4 Funktionen E, F, G und H gleichberechtigte thermodynamische Potentiale sind je nach Wahl der unabhängigen Variablen S, V; T, V; T, P; S, P; dabei folgt für die Affinität das Formelsystem (4,30) $A = -(\partial E/\partial\xi)_{VS} = -(\partial H/\partial\xi)_{PS} = -(\partial F/\partial\xi)_{TV} = -(\partial G/\partial\xi)_{TP}$.

Kapitel III gilt den Gibbsschen chemischen Potentialen. Hier zeigt sich ein anderer bemerkenswerter Zug der Darstellung: es wird klar zwischen geschlossenen und offenen Systemen (d. h. solchen mit Materieaustausch) unterschieden, und beide werden parallel behandelt.

Die folgenden Kapitel bringen: Ideale Systeme und Bezugssysteme; Standard-Affinitäten; Nernstsches Theorem; Vollkommene Gase; Reale Gase; Thermodynamik der kondensierten Phasen.

Phasenregel und Theorem von Duhem werden im Kapitel XIII besprochen. Bei der Phasenregel werden alle aus der Definition „unabhängiger Komponenten" folgenden Komplikationen umgangen, indem statt dessen allgemein ($c - r'$), c Gesamtzahl der Komponenten, r' Zahl der unterschiedenen chemischen Reaktionen eingeführt wird. Das Duhemsche Theorem sagt aus, daß der Zustand eines abgeschlossenen Systems, unabhängig von der Zahl der Phasen, der Komponenten und chemischen Reaktionen, vollständig durch zwei unabhängige Variable bestimmt ist, sofern die anfänglichen Massen aller Phasen bekannt waren.

Kapitel XIV bringt Phasenumwandlungen, XV Stabilitätskriterien, XVI Stabilität und kritische Phänomene; hier werden insbesondere die Verhältnisse in binären und tertiären Systemen besprochen, in solcher Ausführlichkeit und mit soviel Literaturangaben, daß eine genügende Orientierung möglich ist. In Kapitel XVII Théorèmes de Modération, wird das Le Chatelier-Braunsche Prinzip kritisch besprochen (wie es auch bereits in der Schottkyschen Thermodynamik geschehen war); daran schließt das folgende Kapitel („Déplacement d'Equilibre") an (das u. a. auch die Gibbs-Konowalowschen Sätze enthält). Kapitel XIX bringt Gleichgewichtsumwandlungen, Relaxationserscheinungen, Umwandlungen zweiter Ordnung (darunter Curie-Punkt, Ordnungs-Unordnungs-Umwandlungen).

Neun weitere Kapitel sind den Lösungen bzw. Mischungen gewidmet: Lösungen; Gleichgewicht Lösung-Dampf; Gleichgewicht Lösung-Kristall; Eutektika; Gleichgewicht Lösung-Kristall, Mischkristalle und Additionsverbindungen; Thermodynamische Zusatzfunktionen, Mischungswärme; reguläre und athermische Lösungen; assoziierte Lösungen; Elektrolytlösungen; Azeotropie, Kapitel XXIX, indifferente Zustände.

Die Monographie von Prigogine und Defay gehört zu den Büchern, die nicht nur eine Fülle von Tatsachen vermitteln und auch zum Nachschlagen geeignet sind, sondern die in einer Reihe mit Werken wie der Lewis-Randallschen, der Schottkyschen, der Guggenheimschen Thermodynamik gehört, welche eine selbständige Darstellung des Gebietes Behandlung neuartiger und neuartige Behandlung bekannter Probleme enthalten und daher in keiner physikalisch-chemischen Bibliothek fehlen sollten.

W. Jost (Göttingen)

Tension superficielle et adsorption (Oberflächenspannung und Adsorption). R. Defay et I. Prigogine-Brüssel. XX, 295 Seiten mit mehreren Abb. (Paris 1951, Dunod).

Dieser Band stellt den 3. Teil des Traité de Thermodynamique dar, dessen beide vorangehende Teile (in einem Band) vorstehend besprochen sind. Dieser Band weist die gleichen Vorzüge auf wie jene: eine saubere, wohldurchdachte Darstellung, mit vielen originalen Beiträgen der Autoren. Es wird vorwiegend die Thermodynamik der Adsorption an Flüssigkeitsoberflächen behandelt, da die Theorie der Adsorption an festen Grenzflächen im wesentlichen in die statistische Mechanik gehört. Aus dem Inhalt: Kapitel I Grundbegriffe der Kapillarität, II die Modell-Grenzfläche und Definition der Adsorption, Oberflächenenergie und Entropie, III erster Hauptsatz, IV zweiter Hauptsatz, V Grundformeln in intensiven Variablen, VI Gleichgewichtsbedingungen, Freiheitsgrade eines Oberflächensystems, Oberflächenlösungen, VII Gibbssche Adsorptionsgleichung, VIII Extrema der Oberflächenspannung usw., IX dgl., Allgemeine Sätze, Indifferenz, X Verschiebungen des Gleichgewichtes in geschlossenen Oberflächensystemen, XI Oberflächenspannung reiner Flüssigkeiten und unlöslicher Filme, XII Oberflächenspannung der Lösungen, XIII Einfluß der Krümmung, XIV Einfluß der Krümmung auf die Gleichgewichte einer Mischung, XV Oberflächenspannung einer Kristallfläche, XVI Rolle der Keime bei der Bildung einer neuen Phase, XVII Thermodynamik dünner Schichten.

Das Buch stellt zwar keine leichte Lektüre dar, aber eine unentbehrliche Lektüre für jeden, der wirklich tiefer in die thermodynamische Theorie der Grenzflächen eindringen will.

W. Jost (Göttingen)

An Outline of General Physiology (Grundriß der allgemeinen Physiologie). Von L. V. Heilbrunn-Philadelphia. XIII, 818 Seiten mit 123 Abb. (Philadelphia and London 1952, W. B. Saunders Co.) Preis: Dollar 10.50.

Wieder hat das in der Fachwelt bekannte Werk in neuer Auflage seinen Weg zu den Lesern angetreten, deren Bedürfnisse es nach Darstellung und Stoffauswahl wie bisher bestens befriedigen wird. In 40 Kapiteln, von denen eines sich ganz der Kolloidchemie des Protoplasmas widmet, unter denen aber auch eigene Kapitel zur Oberflächenphysik, Osmose, Permeabilität (je eines zu den Methoden und den Resultaten) und Wasserstoffionenkonzentration sind, kommt die Kolloidik an allen geeigneten Stellen voll zur Geltung. Es fehlen denn auch nicht heute vertretene oder historische Theorien kolloiden Inhalts, wenn Plasmaströmung, amöboide bzw. Ciliarbewegung, Muskelkontraktion, Entstehung elektrischer Ladungen oder Anästhesie behandelt werden. Themen, denen gleichfalls je ein Kapitel gewidmet wird, Aber auch Koagulation und Solbildung, Viskosität und Oberflächenspannung der lebenden Materie und viele weitere Fragen finden in dem Buche Berücksichtigung, ohne daß es gleich zu einer biologischen Kolloidchemie wird. Daß dabei durch Hinweise auf die Untersuchungen von mehr als 3500 Autoren eine in die Tiefe greifende Information ermöglicht wird, macht das teilweise ganz umgeschriebene Werk zu einem hervorragenden Helfer bei den vielen als offen herausgestellten Fragen der allgemeinen Physiologie.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Elton, G. A. H. und F. G. Hirschler; Dublin, C. I. und G. A. H. Elton, **Bestimmung von elektrokinetischen Ladungen und Potentialen nach der Sedimentationsmethode.** II und III (J. Chem. Soc. August **1952**, 2953) ($2^1/_2$ S.) (April **1953**: 1168) ($4^1/_2$ S.)

Nach einer von Elton (Proc. Roy. Soc. **A 197**, (1949) 568) beschriebenen Methode wurden Sedimentationsgeschwindigkeiten von gemahlenem Pulver aus Pyrexglas und von aus solchem Pulver mittels Durchblasen durch eine Flamme erzeugten Kügelchen in KCl Lösungen mit Konzentrationen zwischen $5 \cdot 10^{-6}$ n und $2 \cdot 10^{-3}$ n gemessen. Auf eine in Teil I (J. Chem. Soc. 1952, 286) beschriebene Weise wurden daraus Ladung und Potential berechnet. Für beide Teilchenarten ergaben sich gut übereinstimmende Werte. Bei kleinen KCl-Konzentrationen wird die Dissoziation von zugefügtem AgCl merklich, wodurch die Messung erheblich beeinflußt wird. Ag - AgCl -Elektroden erscheinen danach für elektrokinetische Messungen ungeeignet. Die gleichen Messungen mit Pulver von geschmolzenem Quarz in Lösungen verschiedener Chloride zeigten bei Anwesenheit mehrwertiger Kationen Abweichungen von ξ im Vergleich zu dem aus dem Strömungspotential berech-

neten Wert. Es wird angenommen, daß durch teilweise oder völlige Hydrolyse verschiedene Ionenarten und Micellen unbekannter Adsorptionseigenschaften entstehen, die eine Berechnung von ξ unsicher machen, so daß es besser erscheint, sich mit der direkt aus der Messung bestimmbaren Ladung zu begnügen.

Fr. Hock (Gießen)

IV. Grenzflächenforschung

b) Oberflächeneigenschaften

Prigogine, I. u. L. Sarolea, Brüssel, **Über die Oberflächenspannung von Lösungen von Molekülen verschiedener Dimensionen (II. Mitteilung).** (J. Chim. Phys. **47**, 807, 1950). ($8^1/_4$ S.)

Die in einer früheren Untersuchung (I. Prigogine, J. Chim. Phys. **47**, 33, 1950) erhaltenen Resultate, die sich auf den Spezialfall einer binären Lösung von Molekülen beziehen, die einen bzw. zwei Plätze des quasikristallinen Gitters besetzen, werden verallgemeinert. Es wird zunächst der Fall behandelt, daß die Moleküle 3 bzw. 1 Plätze besetzen; anschließend wird die Rechnung auf r bzw. 1 Plätze ausgedehnt, wobei r eine beliebige Zahl bedeutet. Hierbei wird angenommen, daß die r Plätze besetzenden Moleküle starr sind. Der Einfluß der Beweglichkeit der Moleküle auf Oberflächenspannung sowie Mischungswärme wird berücksichtigt. Die Oberflächenspannungen folgender Systeme werden gemessen: Diphenyl-Benzol; Adipinsäureamylester-Benzol; Pentaäthylenglykol-n-octylester-Benzol. Zwischen Theorie und Meßergebnissen besteht gute Übereinstimmung.

H. Leugering (Mannheim)

V. Spezielle kolloide Systeme

b) Typische Eigenschaften

Williams, P. S., **Das Fließverhalten konzentrierter Suspensionen.** (J. Appl. Chem. **3**, 120, 1953). ($8^1/_2$ S.)

Im ersten Teil der Arbeit werden die allgemeinen Fließeigenschaften konzentrierter Suspensionen dargestellt, wobei die drei Grenzfälle des newtonschen und nicht-newtonschen Fließens sowie des plastischen Fließens behandelt werden. Auf eine Reihe technischer Problemstellungen, bei deren Behandlung eine genaue Kenntnis des Fließverhaltens der betreffenden Stoffe wichtig ist, wird hingewiesen. Besonders wird auf die Bedeutung der Fließeigenschaften bei der Herstellung von Pigmentsuspensionen eingegangen. Die verschiedenen Typen von Suspensionen, die in diesem Industriezweig vorkommen, werden qualitativ beschrieben, wobei betont wird, daß derzeit noch keine Verallgemeinerung über den Einfluß von Partikelgröße, Gestalt und chemischen Kennzahlen möglich ist. — Im zweiten Teil werden neuere Messungen über das Fließverhalten von Glaskugel-Suspensionen in einfachen Flüssigkeiten beschrieben. Eine Methode zur Herstellung und Fraktionierung der Glaskugeln wird mitgeteilt. Es werden Messungen mit verschiedenen Konzentrationen sowie Teilchengrößen-Verteilungen ausgeführt, die zu dem Ergebnis führen, daß die Viskosität von mehr als 30-Vol. %igen Suspensionen durch die Teilchengrößenverteilung stark beeinflußt wird. Je gleichmäßiger die Teilchen, umso geringer ist die zur Erreichung einer bestimmten Viskosität notwendige Konzentration. Unterhalb einer Teilchengröße von 1μ nimmt mit abnehmender Größe die Thixotropie zu.

H. Leugering (Mannheim)

VI. Hochpolymere Stoffe

a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)

Whistler, R. L. und Ch. L. Smart-Lafayette Ind., **Die Isolierung von kristalliner d-Glukose und Zellobiose aus einem enzymatischen Zellulosehydrolysat.** (J. Am. Chem. Soc. **75**, 1916, 1953). ($2^1/_4$ S.)

Der Anteil des rohen Extraktes aus Aspergillus mit dem $p_H = 3$, welcher von einer Adsorptionssäule aus gepulverter Zellulose zurückgehalten wird und anschließend mit einer Boratpufferlösung vom $p_H = 9$ ausgewaschen werden kann, ergibt eine Enzymlösung, die aus gequollener Zellulose isolierbare Mengen von Zellobiose und d-Glukose erzeugt. Während der ersten drei Stunden der Enzymeinwirkung entsteht hauptsächlich Zellobiose, danach vor allem d-Glucose, wie ein Diagramm zeigt. Ein anderes Bild stellt die Abhängigkeit der Ausbeute vom p_H dar, dessen Optimum bei $p_H = 6$ liegt; ein weiteres ihre Temperaturabhängigkeit. Hier gibt 65° C die beste Ausbeute.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

b) Uebrige Kohlenhydrate

Fetzer, W. R., E. K. Crosby, C. E. Engel und L. C. Kirst-Clinton-Iowa, **Der Einfluß von Säure und Wärme auf Dextrose und Polymere der Dextrose.** (Ind. Eng. Chem. **45**, 1075, 1953) ($8^3/_4$ S.)

Es wird in ausführlicher Weise der Mechanismus der Stärkehydrolyse diskutiert und darauf hingewiesen, daß nach dem Massenwirkungsgesetz auch gleichzeitig eine Rückreaktion vorhanden sein muß. Von dieser Grundlage aus werden die bisher bekannt gewordenen Ergebnisse kritisch besprochen. In 12 Diagrammen wird der zeitliche Verlauf des Abbaus mit der Temperatur und dem p_H, sowie die gegenseitige Abhängigkeit der wichtigsten physikalischen Eigenschaften dargestellt. 46 Literaturangaben.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe,

Mark, H. F.-Brooklyn, N. Y., **Die Synthese und Anwendbarkeit von „Block"- und „Graft"- Kopolymeren.** (Text. Res. J. **23**, 294, 1953) ($4^1/_2$ S.)

Zu den bisher bekannten Kopolymeren, welche die einzelnen Grundmoleküle in regelloser oder in geregelter Aufeinanderfolge enthalten, treten nunmehr die „Block"-Kopolymere, bei welchen jeweils größere Serien der gleichen Grundmoleküle (z. B. je 50) miteinander abwechseln. Die Bezeichnung stammt von G. F. Tuckett. Wenn derartige Kopolymere nur wenige Serien (Blocks) enthalten und in ihrem Verhalten demjenigen von Mischungen der reinen Polymeren ähneln, so spricht man von „polyblends". Liegt hierbei Verzweigung vor, und zwar derart, daß ganze „Blocks" bzw. Serien von gleichartigen Grundmolekülen den Zweig bilden, so spricht man von „Graft"-Kopolymeren („Okulierungs" oder „Aufpropf"-Kopolymeren). Wenn das eine Monomere wasserlöslich ist und das andere lipophil, so ist das zugehörige Block-Kopolymere ein oberflächenaktiver Stoff, welcher als Netzmittel, Antistatikum, Emulgator oder Schutzkolloid eine wichtige Rolle spielen kann. In diesem Fall findet im Gegensatz zu den niedermolekularen Seifen keine Mizellbildung statt (das Makromolekül ist selbst die Mizelle), daher sind damit hergestellte Emulsionen und Suspensionen sehr stabil. „Block"-Kopolymere vereinigen die Löslichkeiten der zugehörigen einheit-

lichen Polymeren in sich. Da sie auf Grund ihrer vielfältigen Löslichkeit mehreren Phasen gleichzeitig angehören können, sind sie sehr grenzflächenaktiv. Es kann vorkommen, daß es überhaupt kein Lösungsmittel gibt, in dem sie nicht löslich sind. Trotz der vielfältigen Löslichkeit können noch Unterschiede in der Güte der Löslichkeit an Hand der Messung der Viskositätszahl oder der Lichtstreuung erkannt werden. Die Synthese der „Graft"-(Verzweigungs-)Kopolymeren kann so erfolgen, daß in einer Lösung des Polymeren der einen Komponente ein andersartiges Monomer mittels eines Radikalmechanismus polymerisiert wird. Da derartige Kopolymere sehr heterogen und schwer zu reinigen sind, zieht man andere Methoden vor: man verteilt längs einer Makromolekülkette eines im übrigen einheitlichen Polymeren aktive Gruppen, an welche durch eine Polymerisation andersartige Monomere angelagert werden können. „Block"-Kopolymere können dadurch erhalten werden, daß man beide Enden verschiedenartiger in sich einheitlicher Polymeren mit reaktionsfähigen Gruppen versieht und diese durch bifunktionelle Verbindungen verknüpft. Man kann auch die beiden reaktionsfähigen Enden im übrigen einheitlicher Kopolymerer vermittels einer Polymerisation eines neuen Grundmoleküls zur Verknüpfung bringen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

VIII. Faden- und Folienforschung

a) Allgemeines

Whinfield, J. R. - Hertfordshire, Engl., **Die Entwicklung des Terylens.** (Text, Res. J. **23**, 289, 1953). (5 S.)

Durch die Benutzung aromatischer Dikarbonsäuren bekommen die Polyester erst Schmelzpunkte von brauchbarer Höhe. Der Polyester aus Terephthalsäure und Glykol ist der einzige, aus dem heute Fasern technisch hergestellt werden (Terylen, Dacron). Die einzige Nebenreaktion, die bei der Kondensation vermieden werden muß, ist die Bildung von Polyglykolen bzw. von deren Estern. Der Elastizitätsmodul zu Beginn der Dehnung ist hoch und beträgt 170 gr/denier, ist also viel höher als bei Nylon. Hoch ist auch die Biegeelastizität. Auffallend ist die Unempfindlichkeit gegen Hydrolyse.

A, Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Faser- und Fadenzustand

Kärrholm, E. M. und B. Schröder - Gothenburg, **Messung des Biegemoduls von Fasern mit der Resonanz-Frequenz-Methode.** (Text. Res. J. **23**, 207, 1953). (18 S.)

Es wird eine „quasi-statische" Methode der Messung des Elastizitätsmoduls von Fasern bei Biegungsbeanspruchung benutzt. Die Erregung der Faser erfolgt akustisch bzw. elektromagnetisch; ihre Bewegungen werden durch einen Kathodenstrahl-Oszillographen aufgezeichnet und auf Resonanz geprüft. Der brauchbare Frequenzbereich liegt zwischen 20—1000 Hertz. Dem Material der Klammer wird besondere Beachtung geschenkt. Der unter Berücksichtigung der Eigendämpfung, der Dämpfung durch Luft und des Trägheitsmomentes der Faser ermittelte Modul der Biegeelastizität liegt insbesondere bei Viskosereyon (außer Viskosereyon wurden auch Menschenhaar, Nylon und Lincoln-Wolle untersucht) höher als der Modul der Zugelastizität. Die Verfasser führen dies darauf zurück, daß bei der Biegung hauptsächlich die äußeren Schichten der Faser beansprucht werden und daß bei Viskosereyon die äußeren Schichten (der sog. Mantel) einen höheren Elastizitätsmodul besitzen als die inneren.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Lasater, J. A., E. L. Nimer und H. Eyring — Salt Lake City, **Mechanische Eigenschaften von Baumwollfasern. I. Teil: Spannungsabfall (Relaxation) in Luft und Wasser.** (Text. Res. J. **23**, 237, 1953). (6 S.)

Baumwolleinzelfasern werden mit einer Längenzunahme von 0,0712 cm/min so lange gedehnt, bis eine Kraft von 1 bis 3 gr erreicht ist. Sodann läßt man bei konstanter Länge die Spannung abklingen (1 Std. lang) und registriert sie dauernd. Die zeitliche Änderung der Kraft F wird durch die empirische Gleichung $F < C_1 \, exp. \, (-r_f t) + C_2 \, exp. \, (-r_s t)$ beschrieben (wobei der Index f einen raschen und der Index s einen langsam verlaufenden Relaxationsvorgang bezeichnet). Die Gleichung gilt auch dann noch, wenn man nach 1stündiger Erholung den ganzen Vorgang wiederholt; jedoch ist ihre Gültigkeit daran gebunden, daß nasse Fasern verwendet werden, deren plastische Anfangsdehnung beseitigt ist. Die Konstanten r_f und r_s werden für trockene und nasse Baumwollfasern zwischen 20 und 60 bzw. 0 und 60° C ermittelt. Die Aktivierungsenthalpie hat kleinere positive Werte, von denen selbst die maximalen den Energiebetrag einer Wasserstoffbrückenbindung (7,25 kcal) nicht erreichen. Dieses Ergebnis spricht für ein Abgleiten der Makromolekülketten aneinander unter dauerndem Wechsel der Partner der Wasserstoffbrückenbindungen im Sinne der Mark'schen Gedankengänge in „Zellulose und Zellulosederivate" (New York, Interscience Publishers, 1943). Die Aktivierungsentropie erreicht hohe negative Beträge.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

c) Folienzustand (Papier)

Kauffmann, J. W. und W. George-Washington, **Verzögertes plastisches Fließen in gewissen Polyamidfilmen.** (J. Coll. Sci. **6**, 450, 1951). ($19^1/_4$ S.)

In polymeren Filmen, die einer Zugspannung unterworfen werden, bilden sich unter bestimmten Voraussetzungen Fließmarkierungen (Lüders bands) aus. Diese Markierungen gehen entweder von den freien Rändern oder von inneren Störstellen des Filmes aus und wachsen mit zunehmender Dauer der Belastung an. Verschiedene charakteristische Entwicklungsformen dieser Markierungen werden beschrieben. Die zur Ausbildung der Markierungen erforderliche Zeit beträgt bei handelsüblichen Polyamidfilmen bei einer Belastung von 3500 lb/in² unter etwa 10 Sekunden. Wenn nach einer Belastung von dieser Dauer genügend lange gewartet wird, dann verschwinden diese Markierungen, und die Probe verhält sich wie ein unbelasteter Film. Bei größeren Belastungszeiten treten irreversible plastische Veränderungen ein.

H. Leugering (Mannheim)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und Strukturen

Wunderly, Ch. und H. Gloor-Zürich, **Versuche zur Charakterisierung der larvalen Blutproteine normaler und letaler Genotypen von Drosophila mittels Papier-Elektrophorese.** (Protoplasma **42**, 273, 1953). (10 S.)

Papierelektrophoretisch findet bei p_H 8,8 eine Aufteilung in die Proteinkomponenten A und B statt

die quantitativ beträchtliche Unterschiede zeigen und bei p_H 6,7 bzw. 7,0 ihren isoelektrischen Punkt haben. Die Koagulation der Hämolymphe wird nach deren Zeit- und Temperaturabhängigkeit charakterisiert; zwischen 2 und 38° verläuft die Koagulation endotherm und wird durch Zusätze von Heparin und andern Substanzen nicht beeinflußt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Pfeiffer, H. H. - Bremen, **Doppelbrechung und Orientierungsrate der Leptonen fließenden Protoplasmas.** (Protoplasma **42**, 291, 1953). (5 S.)

Unter bestimmter Geschwindigkeit aus isolierten Protoplasmatropfen ausgezogene Fäden zeigen mit zunehmender Geschwindigkeit des Ausspinnens, also verbesserter Orientierung, anwachsende (negative) Doppelbrechung, welches anfangs linear später in langsam ansteigender Kurve verläuft. Parallel dazu zeigt sich ein ähnlicher Effekt hinsichtlich der Beugungspolarisation.

(Autoreferat)

XIV. Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Ramsauer, R. - Witten a. d. Ruhr, **Freie Grenzflächenenergie und Spannungsauslösung an spröden Körpern.** (Naturwiss. **40**, 336, 1953). (1 S.)

Erfahrungen beim Glasschneiden über die Wirkung zu Glas polarer und apolarer Flüssigkeiten ergaben unabhängig von dem vom Glimmer her bekannten Spalteffekt, daß lokale, zur Auslösung des Bruches erforderliche Spannungen eine Funktion der freien Grenzflächenenergie sind. Ein weiterer Beleg für die grenzflächenphysikalische Wechselwirkung Flüssigkeit/Glas wird aus Messungen der Biegefestigkeit abgeleitet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schröder, H.-München, **Über die Angreifbarkeit des Glases durch Lösungen mit p_H nahe 7.** (Glastechnische Ber. **26**, 91, 1953). ($5^1/_2$ S.)

Durch Messungen der Gewichtsveränderung des Probeglases, der Dicke, Dichte und Brechungszahl der angegriffenen Oberflächenschicht wird festgestellt, daß der Angriff von Elektrolytlösungen nahe p_H 7 auf Oberflächen von Alkali - Kalk - Silikatgläsern (Spiegelglas) aus einer Überlagerung von Auslaugungs- und Anätzvorgängen besteht. Dabei nimmt mit zunehmender Konzentration die Auslaugungsgeschwindigkeit stärker zu als die Abätzgeschwindigkeit, so daß es zur Ausbildung einer niedriger brechenden Oberflächenschicht kommt. Je nachdem, ob man die Auslaugung oder die Abätzung durch geeignete Maßnahmen fördert, ist die Schichtbildung progressiv oder regressiv. Durch Zusatz spezifisch „aktivierender" Stoffe zur angreifenden Lösung, vor allem von Al-Salzen (10^{-4} bis 10^{-3} mol/l) wird die Abätzung stark zugunsten der Auslaugung unterdrückt und die Grenze zwischen progressiver und regressiver Angreifbarkeit um fast eine Zehnerpotenz nach geringeren Angreifbarkeiten zu verschoben. Es hat den Anschein, daß die Auslaugung an die Anwesenheit von kolloiddispersen Teilchenkomplexen bestimmter Größe gebunden ist, wie sie in manchen Al-Salzlösungen vorliegen. Im Falle des Al-Acetates wird der Durchmesser dieser Komplexe zu maximal 50 mμ geschätzt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Gregg, J. S. und K. J. Hill-Exeter, **Die Aggregation von Kaolinit.** (Journ. appl. Chem. **3**, 169, 1953). ($4^1/_2$ S.)

Die Untersuchung von Kaolinit-Fraktionen zwischen 0,5 und 10—20 μ ergab, daß die spezifische Oberfläche (S_A), gemessen mittels Gasadsorption, befriedigend genau mit der aus der Korngröße berechneten (S_D) übereinstimmt, daß aber S_A/S_D mit steigender Korngröße stark ansteigt. Auch die Benetzungswärme in CCl_4 steigt mit zunehmender Korngröße. Dagegen hat das Sedimentationsvolumen (in Luft bzw. im Vacuum) ein Maximum bei der Korngrößefraktion 1—2,5 μ. Aus ihren Ergebnissen schließen Verfasser auf die Existenz zweier verschiedener Aggregationstypen: zeitlicher und lockerer Aggregate bei den kleinsten Korngrößen (0,5, 0,5—1, 1—2 μ) und bruchartiger Aggregate bei den gröberen. Diese „booklings" werden beschrieben als Aggregationen, deren Zusammenhalt an einer der Kristallitkanten erfolgt. — Die mit steigender Korngröße ansteigende scheinbare Dichte der Fraktionen in verschiedenen Flüssigkeiten (H_2O, CCl_4, C_6H_6, $C_{10}H_{18}$) wird mit der zunehmenden Anwesenheit von Glimmerverunreinigungen in den gröberen Fraktionen erklärt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Andreasen, A. H. M. und B. Nielsen-Kopenhagen, **Über die Bestimmung spezifischer Oberflächen.** (Ber. Deutsche Keram. Ges. **29**, 377, 1952). (3 S.)

Die spezifische Oberfläche von gemahlenem, gesiebtem und geschlämmtem Porzellan wurde nach drei Methoden bestimmt: 1. Sedimentationsanalyse, 2. Methode von Blaine (Luftdurchlässigkeit), 3. Methode von Brunnauer, Emmet, Teller (Adsorption von N_2 bei —200°). Die Resultate sind, obwohl verschieden, doch relativ gut übereinstimmend, wenn man bedenkt, daß diese drei Methoden auf völlig verschiedener Grundlage beruhen. Bei der letzten Methode muß eine grundsätzliche Korrektur angebracht werden (Multiplikation mit 0,45), damit Übereinstimmung mit den Werten der Sedimentationsanalyse erzielt wird. Die Notwendigkeit dazu ergibt sich daraus, daß bei der BET-Methode auch die innere Oberfläche der Teilchen erfaßt wird. Die Werte der spezifischen Oberflächen beider Methoden im Diagramm S_x (gemessen) und S_x (berechnet) liegen auf einer nahezu geraden Linie, dagegen ergibt die Methode Blaine eine bei mittleren und gröberen Korngrößen konvex ausgebogene Kurve, sie liefert also für diese zu hohe Werte. Für keramische Feinheitsmessungen ergibt sich, daß man am sichersten geht, wenn man sich an die nach der Pipettmethode erhaltenen Feinheitskennlinien hält und sich nicht auf einzelne Zahlengrößen, wie z. B. die spezifische Oberfläche, verläßt, weil hier sekundäre Erscheinungen die tatsächlichen Verhältnisse stark verschleiern können.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Gießen und Marburg/L.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W. Carl Winter, Darmstadt

Graphische Tafeln zur Beurteilung statistischer Zahlen

von

Prof. Dr. phil. Dr. med. SIEGFRIED KOLLER, Mainz

3., ergänzte Auflage. VIII, 73 Seiten mit 6 Abbildungen und 15 Tafeln. 1953. Geb. DM 18,—

Angesichts der immer größer werdenden Bedeutung der statistischen Arbeits- und Forschungsmethoden auf allen Gebieten der Wissenschaft, Technik und Organisation und der andererseits oft bestehenden Unmöglichkeit längerer Formelberechnungen erfüllt das nunmehr in 3. Auflage vorliegende Werk alle Anforderungen, die an ein praktisches und modernes Hilfsmittel des Statistikers gestellt werden müssen. Dazu trägt besonders die Möglichkeit bei, statistische Zahlen nach dem Materialumfang durch rasches einfaches Ablesen an einer graphischen Tafel zu beurteilen.

Die Beurteilung statistischer Zahlen ist heute eine alltägliche Aufgabe nicht nur von Wissenschaftlern, sondern auch gerade von Männern des praktischen Lebens. So ist das vorliegende Buch für den reinen Statistiker ebenso unentbehrlich wie für den Mediziner, Biologen, Naturwissenschaftler, Mathematiker, Techniker, Ingenieur, Versicherungsbeamten, Wirtschaftler und Soziologen. Es sollte daher auch in keiner der einschlägigen Bibliotheken fehlen.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Die unspezifischen Bluteiweißreaktionen

Kolloid-Labilitätsreaktionen im Serum und Plasma als Hilfsmittel zur Krankheitserkennung

von Priv.-Doz. Dr. med. FRITZ HEEPE

Wissenschaftlicher Assistent der Univ.-Kinderklinik Göttingen

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 61)

XVIII, 242 Seiten mit 8 Abb. und 13 Tabellen. 1953. Brosch. DM 30,—, geb. DM 32,—

In dem vorliegenden Band der Wissenschaftlichen Forschungsberichte werden die zahlreichen bisher für die klinische Diagnostik empfohlenen Kolloid-Labilitätsreaktionen des Blutes unter einer einheitlichen Schau zusammengestellt und geordnet, ihre gemeinsamen Züge entwickelt, die mit ihnen bisher gewonnenen Resultate dargelegt und ihr Reaktionsmechanismus und die Möglichkeiten und Grenzen ihrer praktischen Anwendbarkeit aufgezeigt.

Aus dem Inhalt:

Die Entwicklung der Kolloidstabilitätsprüfung des Blutes zur diagnostischen Methode — Prinzip und Wesen der auf Eiweißkoagulationsveränderungen beruhenden Bluteiweißreaktionen (direkte Labilitätsreaktionen) — Eiweißfällungsreaktionen im Serum — Eiweißfällungsreaktionen im Plasma — Nicht auf Eiweißkoagulationsveränderungen beruhende Bluteiweißreaktionen (indirekte Labilitätsreaktionen) — Spezifische serodiagnostische Methoden als Labilitätsreaktionen — Der allgemeine Mechanismus der Labilitäsreaktionen — Die allgemeine Reaktionsweise der Kolloid-Labilitätsreaktionen — Literaturübersicht (4500 Schrifttumszitate).

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNGSBERICHTE

NATURWISSENSCHAFTLICHE REIHE

Herausgegeben von

Dr. Rolf Jäger, Bad Homburg v. d. H.

Institut für Kolloidforschung der Universität Frankfurt am Main

Seit Kriegsende sind erschienen:

Band 55 **Sterne und Sternsysteme.** Von Prof. Dr. Wilhelm Becker, Hamburg. 2., verbesserte Auflage. XII, 420 Seiten mit 109 Abbildungen. 1950. Brosch. DM 28,—, geb. DM 30,—.

Band 58 **Die periphere Schmerzauslösung und Schmerzausschaltung.** *Eine pharmakologische Analyse der Kausalmechanismen.* Von Priv. Doz. Dr. Albrecht Fleckenstein, Heidelberg. VIII, 92 Seiten mit 22 Abbildungen. 1950. Brosch. DM 9,50, geb. DM 11,30.

Fleckenstein ist ein Forscher, der eigene Wege geht. Auf Grund eigener, sehr instruktiver und interessanter Versuche kommt er zum Schluss, dass der Schmerz mit einer Hemmung der oxydativ-assimilatorischen und somit mit einem Überwiegen der dissimilatorischen, glykogenolytischen Probleme einhergeht, und da die schmerzerregenden Reize die Membranstruktur stören, ist der Schmerz als ein Vorgang biochemischer und bioelektrischer Wandlungen aufzufassen.
Therapeutische Umschau

Band 59 **Die Glaselektrode und ihre Anwendungen.** Von Dr. Ludwig Kratz, Landshut. XII, 377 Seiten mit 77 Abbildungen und 20 Tabellen. 1950. Brosch. DM 41,50, geb. DM 44,—.

Das Erscheinen des vorliegenden Bandes der Wissenschaftlichen Forschungsberichte muss auf das wärmste begrüsst werden ... Es gelangt dem Buch zum besonderen Vorteil, dass der Herausgeber den wissenschaftlichen Mitarbeiter der Jenaer Glaswerke als Verfasser gewinnen konnte, da bekanntlich die Schottwerke einen sehr beachtlichen Beitrag zur Entwicklung der Glaselektrode geliefert haben ... Die Einteilung weist darauf hin, dass sich der Verfasser an den Praktiker wie an den Wissenschaftler wenden will, und man muss zugeben, dass es ihm auch mit gutem Erfolg gelungen ist.
Chemiker-Zeitung

Band 60 **Die Staublungenerkrankungen.** *Bericht über die Staublungentagung des Staatsinstitutes für Staublungen-Forschung beim Hygienischen Institut der Universität Münster i. W. vom 19.-21. November 1949.* Herausgegeben von Prof. Dr. K. W. Jötten und Prof. Dr. H. Gärtner, Münster i. W. XXIV, 338 Seiten mit 139 Abbildungen. 1950. Brosch. DM. 20,—, geb. DM 22,—.

Mit Beiträgen von K. W. Jötten (Münster), H. Siegmund (Münster), A. Böhme (Bochum), W. Bolt (Köln), P. H. Rossier (Zürich), G. Schulte (Recklinghausen), M. Bauer (Hannover), F. Lang (Luzern), W. Bidiasi (Bochum), W. Eickhoff (Duisburg), E. Uehlinger (St. Gallen), K. A. Koelsch (München), K. Nuck (Hannover), H. Gärtner (Münster), G. Pfefferkorn (Münster), H. König (Göttingen), E. Beintker (Münster), M. Landwehr (Bochum). E. J. King (London), J. Dantin-Gallego (Madrid), G. Nagelschmidt (Sheffield), R. Jäger (Bad Homburg), L. Holzapfel (Berlin), A. Policard (Lyon), D. Kremer (Leverkusen), A. Bernhardt (Dortmund), K. Stalherm (Recklinghausen).

Die Veröffentlichung ist für jeden, der sich allgemein oder speziell mit diesem Gebiete zu befassen hat, ein empfehlenswertes wertvolles Handbuch.
VDI-Zeitschrift

Band 61 **Die unspezifischen Bluteiweißreaktionen.** *Kolloid-Labilitätsreaktionen im Serum und Plasma als Hilfsmittel zur Krankheitserkennung.* Von Priv. Doz. Dr. Fritz Heepe, Göttingen. XII, 241 Seiten mit 8 Abbildungen und 13 Tabellen. 1953. Brosch. DM 30,—, geb. DM 32,—.

Neuerscheinungen und Neuauflagen 1953/54:

Band 52 **Psychologie.** *Die Entwicklung ihrer Grundannahmen seit der Einführung des Experiments.* Von Prof. Dr. W. Metzger, Münster i. W. 2., neubearbeitete Auflage. Etwa XVI, 410 Seiten mit 42 Abbildungen. 1953. Brosch. ca. DM 32,—, geb. ca. DM 35,—.
Subskriptionspreis bis 31. 10. 53: brosch. DM 25,—, geb. DM 27,—.

Band 62 **Einführung in die Ultrarotspektroskopie.** Von Dr. Werner Brügel, Ludwigshafen. Etwa IV, 220 Seiten mit 100 Abbildungen. 1953. Etwa DM 33,—.

Band 63 **Das Flimmerverfahren in Medizin und Psychologie.** Von Prof. Dr. Dr. H. von Bracken, Braunschweig. 1954. In Vorbereitung.

Band 64 **Strukturgelenkte Grenzflächenvorgänge.** Von Prof. Dr. H. Seifert, Münster i. W. 1954. In Vorbereitung.

Die Sammlung wird fortgesetzt.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT